АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVII

5
ВЫПУСК

МАЙ
1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ОБ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. V

А. В. Сторонкин

Термодинамическое условие равновесия многокомпонентной двухфазной системы, когда состав одной фазы изменяется в результате растворения в ней малого количества другой фазы

Общее условие термодинамического равновесия n-компонентной двухфазной системы (2,28) может быть выражено следующим образом [1, 2]:

$$\left\{v'' - v' - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\} dp =$$
$$= \left\{\eta'' - \eta' - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\} dT +$$
$$+ \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)'^{*}. \tag{8,1}$$

Из множества различных способов изменения состава системы рассмотрим такой, при котором в одном моле первой фазы растворяется бесконечно малое количество dm молей второй фазы. Если через x_k' и x_k обозначить молярные доли k-го компонента в первой фазе соответственно до и после смешения ее с бесконечно малым количеством второй фазы, то получим

$$x_k = \frac{x_k' + x_k'' dm}{1 + dm} = x_k' + \frac{dm}{1 + dm} (x_k'' - x_k').$$

Так как в результате такого процесса изменения состава первой фазы молярная доля k-го компонента изменится на бесконечно малую величину, то предшествующее равенство можно записать следующим образом:

$$dx_k' = x_k - x_k' = \frac{dm}{1 + dm} (x_k'' - x_k')$$

или приближенно с точностью до бесконечно малой величины первого порядка

$$dx_k' = dm\,(x_k'' - x_k') \tag{13,1}$$

где $k = 1, 2, \ldots, n - 1$.

При таком способе изменения состава в первой фазе будут изменяться молярные доли всех компонентов независимо от того, будет ли данный компонент содержаться во второй фазе или нет. Если данный компонент во второй фазе не содержится, то его концентрация в первой фазе будет уменьшаться. Легко показать, что множители, стоящие в основном урав-

---

* Обозначения величин, применяемые в настоящей статье, те же, что и в предшествующих сообщениях [1].

нении (8,1) при dp и dT, являются соответственно изменением объема и энтропии, отнесенным к одному молю смеси, при указанном способе изменения состава и при постоянстве давления и температуры [3]. Из соотношения (13,1) следует, что при таком способе изменения состава приращения молярных долей в первой фазе пропорциональны разностям их значений в сосуществующих фазах.

Отсюда приращения молярных долей в первой фазе будут относиться друг к другу как соответствующие разности молярных долей в соответствующих фазах, т. е.

$$dx'_1 : dx'_2 : \ldots : dx'_{n-1} = (x''_1 - x'_1) : (x''_2 - x'_2) : \ldots : (x''_{n-1} - x'_{n-1}). \quad (13,2)$$

Найдем значение $D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)'$, когда состав изменяется в соответствии с условием (13,1).

Так как

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' = \sum_{k=1}^{n-1}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)' dx'_k,$$

то после подстановки значений dx'_k из (13,1) получаем

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' = dm \sum_{k=1}^{n-1}(x''_k - x'_k)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)'. \quad (13,3)$$

Если из (13,3) в уравнение (8,1) подставить значение $D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)'$, то получим условие термодинамического равновесия многокомпонентной двухфазной системы, при котором состав последней изменяется в соответствии с условием (13,1), т. е.

$$\left\{v'' - v' - \sum_{i=1}^{n-1}(x''_i - x'_i)\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'_{P,T;x_k}\right\} dp =$$
$$= \left\{\eta'' - \eta' - \sum_{i=1}^{n-1}(x''_i - x'_i)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\} dT + \quad (13,4)$$
$$+ dm \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x''_i - x'_i)(x''_k - x'_k)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)'.$$

Некоторые следствия, вытекающие из этого уравнения, будут рассмотрены позднее.

Ради краткости рассмотренное условие изменения состава, выражаемое $(n-1)$ равенствами (13,1), назовем γ-условием.

Связь между условиями термодинамического упрощения и псевдоэкстремума

Термодинамическое упрощение наступает тогда, когда химические потенциалы некоторых компонентов при изменении состава изменяются на одинаковые величины [2, 4].

В зависимости от числа компонентов, химические потенциалы которых изменяются на одинаковые величины, могут быть различные степени термодинамического упрощения. Если на одинаковые величины при изменении состава изменяются химические потенциалы $(k+1)$-го, $(k+2)$-го,

..., n-го компонентов, то условие термодинамического упрощения запишется следующим образом:

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{k+1}}\right)' = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{k+2}}\right)' = \ldots = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}\right)' = 0. \qquad (11,17)$$

Согласно (11,17), независимо могут изменяться только k молярных долей.

Поэтому, если при помощи термодинамического упрощения (α-условие) (11,17) дифференциалы dx'_{k+1}, dx'_{k+2}, ..., dx'_{n-1} выразить через дифференциалы независимо изменяющихся молярных долей dx_1', dx_2',..., dx_k', то условие равновесия (8,1) примет следующий вид [3]:

$$\left\{v'' - v' - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\}dp =$$
$$= \left\{\eta'' - \eta' - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\}dT +$$
$$+ \frac{1}{\Delta_{n-k-1}}\sum_{i=1}^{k}\sum_{s=1}^{k}(x_i'' - x_i')\,\Delta_{n-k}^{(s,i)}\,dx_s'. \qquad (11,13)$$

Если система имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1)$-го, $(k+2)$-го, ..., $(n-1)$-го компонентов, то выполняется условие

$$\sum_{k=1}^{n-1}(x_k'' - x_k')\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)' = 0, \qquad (14,1)$$

где $i = k+1,\ k+2,\ \ldots,\ n-1$.

Если при помощи системы $(n-k-1)$ уравнений (14,1) разности молярных долей в сосуществующих фазах $(k+1)$-го, $(k+2)$-го, ..., $(n-1)$-го компонентов выразить через аналогичные разности для 1-го, 2-го, ..., k-го компонентов и подставить их в уравнение (8,1), то получим условие равновесия для системы при тех составах, когда существует псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности.

Это уравнение будет иметь точно такой же вид, как и уравнение (11,13), выведенное для системы, в которой наблюдается термодинамическое упрощение для тех же $(k+1)$-го, $(k+2)$-го, ..., $(n+1)$-го компонентов.

Однако эти уравнения не являются тождественными, как это мы полагали [4]. Это вытекает из того, что условие термодинамического упрощения (11,17) и псевдоэкстремума (14,1) не являются тождественными, хотя и непосредственно связаны между собою как общее и частное.

Действительно, из соотношения (13,3) следует, что если выполняется условие псевдоэкстремума относительно i-го компонента, т. е. условие

$$\sum_{k=1}^{n-1}(x_k' - x_k')\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)' = 0,$$

то выполняется и условие термодинамического упрощения для этого же компонента, т. е.

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' = D\mu_i' - D\mu_n' = 0.$$

Соотношение (13,3) справедливо только тогда, когда состав системы изменяется в соответствии с условием (13,1). Оно показывает, что термодинамиче-

ское упрощение для i-го компонента при γ-условии возможно только тогда, когда система обладает псевдоэкстремумом относительно этого компонента.

Следовательно, если система имеет псевдоэкстремум относительно i-го компонента, то в системе наблюдается термодинамическое упрощение для этого же компонента и одновременно выполняется γ-условие для изменения состава.

Кратко можно сказать, что условие псевдоэкстремума относительно i-го компонента есть условие термодинамического упрощения для i-го компонента плюс γ-условие при постоянстве p и T.

Поэтому условие псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности (14,1) можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' = 0, \quad & \text{где } i = k+1, k+2, \ldots n-1, \\ dx_1' &= dm\,(x_1'' - x_1'), \\ dx_2' &= dm\,(x_2'' - x_2'), \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ dx_{n-1}' &= dm\,(x_{n-1}'' - x_{n-1}'), \end{aligned}\right\} \tag{14,2}$$

Таким образом, условие термодинамического упрощения (11,17) является более широким, чем условие псевдоэкстремума (14,1) или (14,2). Последнее является лишь частным случаем первого.

Условие термодинамического упрощения может быть осуществлено при любых составах, лишь бы состав изменялся в соответствии с уравнениями (11,17).

γ-условие может быть осуществлено также при любых составах. Но одновременно они могут осуществляться лишь при тех составах системы, при которых существует псевдоэкстремум, и только в тех системах, поверхности давления и температуры которых обладают складками.

Таким образом как при условии (11,17), так и при условии (14,1) или (14,2) система испытывает термодинамическое упрощение и это — то, что делает их родственными.

Однако при условии псевдоэкстремума в отличие от условия термодинамического упрощения существует ограничение для изменения состава в виде условия (13,1). Условие равновесия в окрестности точек экстремумов для системы, имеющей псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1)$-го $(k+2)$-го,..., $(n-1)$-го компонентов, получается из уравнения (11,13), если подставить значения dx_s' из (13,1):

$$\left\{v'' - v' - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\} dp =$$
$$= \left\{\eta'' - \eta' - \sum_{i=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)'_{P,T,x_k}\right\} dT +$$
$$+ dm\,\frac{1}{\Delta_{n-k-1}}\sum_{i=1}^{k}\sum_{s=1}^{k}(x_i'' - x_i')(x_s'' - x_s')\,\Delta_{n-k}^{(s,i)}\,. \tag{14,3}$$

Следовательно, уравнение (14,3) не тождественно уравнению (11,13), а является частным случаем его.

Необходимо отметить, что в случае термодинамического упрощения при условии (11,17) существует k независимо изменяющихся переменных состава. В случае же псевдоэкстремума любой кратности существует только одна независимая переменная состава.

Если в уравнении (11,13) положить $k = 1$, то получим условие равновесия для псевдобинарных систем, т. е. для систем, ведущих себя в термодинамическом отношении, как обычная двухкомпонентная система:

$$v_{21}dp = \eta_{21}dT + \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(1,1)}}(x_1'' - x_1')\,dx_1'. \qquad (14,4)$$

Поверхность многокомпонентной системы, уравнением которой является (8.1), можно рассматривать [5] как совокупность бесчисленного множества кривых псевдобинарных систем, уравнением которых является (14,4). При любом составе многокомпонентной системы возможно так изменять состав системы, что она будет вести себя в термодинамическом отношении, как бинарная система.

Особое место среди этого множества кривых псевдобинарных систем занимают кривые систем, имеющих псевдоэкстремум $(n-2)$-й кратности.

Уравнение таких кривых для окрестности точек экстремумов получается из (14,3) при $k = 1$:

$$v_{21}dp = \eta_{21}dT + \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(1,1)}}(x_1'' - x_1')^2 dm. \qquad (14,5)$$

В этом случае многокомпонентная система ведет себя в термодинамическом отношении так же, как двухкомпонентная система, но в отличие от множества псевдобинарных систем в данном случае состав изменяется в соответствии с условием (13,1). Уравнение (14,5) является частным случаем уравнения (14,4). Условие бинарного поведения многокомпонентных систем получается из (11,17) при $k = 1$:

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)' = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_3}\right)' = \ldots = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}\right)' = 0. \qquad (14,6)$$

Для особых псевдобинарных систем, уравнением которых является (14,5), соблюдается условие

$$\left.\begin{aligned} D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' = 0, \quad \text{где } i = 2, 3, \ldots, n-1,\\ dx_1' = dm\,(x_1'' - x_1'),\\ dx_2' = dm\,(x_2'' - x_2'),\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\\ dx_{n-1}' = dm\,(x_{n-1}'' - x_{n-1}'), \end{aligned}\right\} \qquad (14,7)$$

которое вытекает из (14,2) при $k = 1$.

Кривые таких особых псевдобинарных систем расположены на складках поверхностей давления и температуры. Специфические свойства псевдобинарных систем, удовлетворяющих условию (14,7), обусловлены особым характером изменения состава. Следует отметить, что такой характер изменения состава обусловлен внутренней особенностью системы, а не произволом экспериментатора.

Некоторые особые свойства псевдобинарных систем, имеющих псевдоэкстремум давления и температуры

Общие свойства псевдобинарных систем могут быть выведены из условия равновесия (14,4), и они являются следствием того обстоятельства, что в таких системах осуществляется термодинамическое упрощение до свойств двухкомпонентных систем. Это — то, что объединяет все множество псевдобинарных систем.

Особые же свойства псевдобинарных систем, имеющих псевдоэкстремум давления и температуры $(n-2)$-й кратности, являются следствием особого характера изменения в них состава, т. е. следствием условия (13,1). Такого рода системы, ради отличия их от множества псевдобинарных систем, назовем псевдоэкстремальными. Из уравнения (13,4), дающего условие равновесия многокомпонентной двухфазной системы, для которой нет никаких ограничений относительно изменения химических потенциалов, но имеется ограничение относительно изменения состава в виде условия (13,1), находим

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{T,\gamma} = \sum_{i=1}^{n-1} (x_i' - x_i') \frac{\sum\limits_{k=1}^{n-1} (x_k'' - x_k')\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)'}{v_{21}} = \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i')\left(\frac{dp}{dx_i'}\right)_{T,x_k}. \quad (15,1)$$

Это выражение указывает на то, что давление системы при изменении состава в соответствии с условием (13,1), может изменяться в любом направлении, т. е. как уменьшаться, так и увеличиваться. Аналогичное имеет место и для изменения температуры. Если же система имеет экстремум давления и температуры, т. е. если

$$\left(\frac{dp}{dx_i'}\right)_{T,x_k} = 0, \quad \text{где } i = 1, 2, \ldots, n-1,$$

то из (15,1) получаем

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{T,\gamma} = 0. \quad (15,2)$$

Так как при экстремуме давления и температуры составы сосуществующих фаз одинаковые, то, естественно, при растворении одной фазы в другой давление и температура системы не будут изменяться.

Из уравнения (14,5) для псевдоэкстремальных систем находим

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{T,\alpha,\gamma} = \frac{1}{v_{21}} \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(1,1)}} (x_1'' - x_1')^2. \quad (15,3)$$

Из соотношения (15,3) можно сделать следующие выводы:

а) если система имеет экстремум давления и температуры, то

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{T,\alpha,\gamma} = 0, \quad (15,4)$$

что имеет такой же смысл, как и соотношение (15,2);

б) при растворении одной фазы псевдоэкстремальной системы в другой давление всегда возрастает (следовательно, температура убывает), т. е.

$$\left(\frac{dp}{dm}\right)_{T,\alpha,\gamma} > 0. \quad (15,5)$$

Если система имеет псевдоэкстремум меньшей кратности чем $n-2$, то при таком способе изменения состава давление и температура могут изменяться в любом направлении. Это непосредственно следует из уравнения (14,3).

Неравенство (15,5) указывает на то, что в окрестности точек экстремумов при изменении состава в соответствии с условием (13,1) система будет перемещаться по псевдобинарной кривой, лежащей на складке (псевдоэкстремальная кривая), в сторону бо́льших давлений. Возможны следующие три случая:

а) если система образует ацеотроп с минимумом давления, то система будет двигаться по псевдоэкстремальной кривой, удаляясь от точки ацеотропа;

б) если система образует ацеотроп с максимумом давления, то система будет двигаться по псевдоэкстремальной кривой, приближаясь к точке ацеотропа;

в) если система не имеет тройного ацеотропа, то она будет двигаться по псевдоэкстремальной кривой в сторону увеличения давления.

Для изменения температуры справедливы обратные правила. Если в уравнении (14,4) разность молярных долей $(x_1'' - x_1')$ согласно (13,1) заменить на производную $\frac{dx_1'}{dm}$, то получим

$$\left(\frac{dp}{dx_1'}\right)_{T,\alpha,\gamma} = \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(1,1)} v_{21}} \left(\frac{dx_1'}{dm}\right)_{pT}. \qquad (15,6)$$

Соотношение (15,6) указывает на симбатность изменения производных $\left(\frac{dp}{dx_1'}\right)_{T,\alpha,\gamma}$ и $\frac{dx_1'}{dm}$. Когда давление имеет экстремум, то молярная доля первого компонента (а также и всех остальных) не изменяется при смешении фаз.

Выводы

1. Выведено условие равновесия многокомпонентных двухфазных систем, когда состав одной фазы изменяется в результате ее смешения с малым количеством другой фазы.

2. Показано, что условие псевдоэкстремума выполняется тогда, когда условие термодинамического упрощения может быть осуществлено при изменении состава в результате смешения конечного количества одной фазы с малым количеством другой фазы при постоянстве давления и температуры.

3. Рассмотрены некоторые особые свойства систем, имеющих псевдоэкстремум давления и температуры.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 14. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 15, 50, 1941.
2. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 15, 68, 1941.
3. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, 1948.
4. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 21, 1069, 1947.
5. М. П. Сусарев, Проявление законов Коновалова в системе H_2O — HCl — H_2SO_4 и связь между составами азеотропов многокомпонентных систем. Диссертация, ЛГУ, 1951.

РАСЧЕТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ОДНОМУ ЗНАЧЕНИЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ*

Н. А. Ландия

В предыдущей работе [1] предложен способ расчета истинной молярной теплоемкости твердых неорганических веществ по уравнению

$$C_p = \left(C_{v\,\text{ат}} + \alpha_{\text{ат}} T^{3/2}\right) n, \qquad (1)$$

где n — число атомов в молекуле соединения, T — абсолютная температура, $\alpha_{\text{ат}}$ — коэффициент для пересчета C_v на C_p.

Атомная теплоемкость при постоянном объеме $C_{v\,\text{ат}}$ подсчитывается по уравнению

$$C_{v\,\text{ат}} = 6{,}6 - \frac{a}{b + K(T-b)}, \qquad (2)$$

где a, b и K легко находятся по атомной энтропии.

Точность расчета зависит главным образом от точности определения коэффициента a, соответствующего $\sim$0,87 характеристической температуры функции Дебая для C_v. Наибольшие расхождения с экспериментальными данными приходятся на интервал 298—473° K, за пределами которого они не превышают 8%.

Наличие единичных или охватывающих узкий температурный интервал (273—373°K) измерений теплоемкостей многих веществ [2,3], а также сравнительная легкость экспериментального определения теплоемкости при указанных температурах обеспечивают актуальность методу расчета высокотемпературных теплоемкостей по одному значению низкотемпературной теплоемкости. Такой метод дал бы возможность рассчитывать теплоемкость и тех немногочисленных соединений, для которых не представляется возможным даже приближенно определить значение энтропии.

Довольно часто расчеты высокотемпературной теплоемкости производят с использованием функции Дебая [4], причем по низкотемпературной C_p находят значение C_v при той же температуре, а затем по таблицам функции Дебая для C_v — характеристическую температуру Θ, которую и используют для дальнейших расчетов. Однако этот путь дает большие погрешности при расчете теплоемкости целого ряда соединений, содержащих молекулы газов (карбонаты, сульфаты, нитраты и т. д.) или выделяющих при нагревании и выветривании газообразные продукты (кристаллогидраты, некоторые окислы, гидроокиси и т. д.).

Приведенные ранее соотношения [1] дают возможность улучшения метода подсчета высокотемпературных теплоемкостей по одному значению низкотемпературной теплоемкости.

У всех соединений, атомная теплоемкость которых при $T \approx 298$°K близка к константе Дюлонга и Пти (т. е. имеющих малые значения коэффициента a), при $T > 298$°K C_v весьма мало чувствительны к довольно значительным ошибкам в величинах характеристических температур [4]. Поэтому для

---

* Под низкими температурами подразумеваются температуры порядка 273—373° K.

определения a по известному значению C_v в интервале 273—473° К можно воспользоваться простым уравнением

$$C_{v\,\text{ат}} = 6{,}6 - \frac{a}{T}. \qquad (3)$$

Как указывалось ранее [1], при $T < b$ берется $K = 1$ [см. уравнение (2)], поэтому для веществ, имеющих низкие по сравнению с константой Дюлонга и Пти значения $C_{v\,\text{ат}}^{298}$, замена уравнения (2) на (3) также вполне допустима, так как величина b для них лежит или в интервале 273—473° К или выше него.

Величину $(C_{v\,\text{ат}})_{T_1}$ по заданному значению C_{pT_1} * при какой-нибудь T_1, лежащей в указанном интервале, можно найти по уравнению (1), если воспользоваться для нахождения $\alpha_{\text{ат}}$ уравнением, выведенным из соотношений, приведенных в [1]:

$$\alpha_{\text{ат}} = \frac{0{,}0214\left(\frac{C_{pT_1}}{n}\right)^2}{T_{\text{пл}}\cdot T_1^{1/2}},$$

где $T_{\text{пл}}$ — абсолютная температура плавления или полной диссоциации вещества.

Тогда из (2) будем иметь

$$a = [6{,}6 - (C_{v\,\text{ат}}')_{T_1}]_{T_1}.$$

Коэффициент b уравнения (2) находится по зависимостям: 1) для сложных кислородных соединений **, содержащих молекулы газов (карбонаты, сульфаты, нитраты и др.), а также всех веществ, выделяющих при диссоциации или выветривании газообразные продукты (кристаллогидраты и др.), $b = T_1$; такая зависимость вытекает из необходимости вносить поправку, начиная уже с T_1, ввиду пологого хода теплоемкости этих соединений; 2) $T_1 = 0{,}8\,a$ для всех остальных кислородных соединений, а также окислов, где число атомов кислорода больше числа атомов окисленного элемента (см. [1]); 3) $b = \frac{a}{0{,}87}$ — для всех остальных окислов, а также простых и сложных бескислородных соединений.

При расчете коэффициента K в основном сохранен подход, примененный в [1]. Однако введения в расчетную формулу K для сложных кислородных соединений логарифма числа атомов, необходимого в энтропийном способе расчета [1] для компенсации ошибок в определении a, в данном случае не требуется.

Таким образом зависимости для расчета K будут

а) $K = \frac{a}{0{,}87\,T_{\text{пл}}} = \frac{1{,}15a}{T_{\text{пл}}}$ — для всех веществ, за исключением содержащих или выделяющих молекулы газов, причем, если $K < 0{,}34$, берется $K = 0{,}5$;

б) $K = \frac{a - T_1}{1{,}15\,a - T_1}$ — для веществ, содержащих молекулы газов или выделяющих газы при нагревании или выветривании.

Для получения последней зависимости нами использовано то положение, что при $T = \Theta_c = 1{,}15\,a$ все вещества достигают значения $C_{v\,\text{ат}} \geqslant$

---

* Ясно, что при наличии экспериментального значения не истинной, а средней теплоемкости $C_{pT_1 \div T_2}$, где T_1 и T_2—границы интервала (в пределах 273—473° К), без заметного понижения точности, можно расчет вести, заменяя $C_{pT_1 \div T_2} = C_{p\,\frac{T_1+T_2}{2}}$.

** Определение «сложные кислородные соединения» имеет тот же смысл, что и в [1].

$\geqslant 5{,}5-5{,}6$*. Приняв, что рассматриваемые соединения отличаются лишь пологим ходом теплоемкости и, значит, достигают $C_{v\,ат} = 5{,}6$ при той же $T = 1{,}15\,a$, нетрудно получить приведенную зависимость.

Из сказанного, а также из соображений, приведенных в [1], следует, что при расчете должны учитываться полиморфные превращения, температура которых ($T_п$):

$$\frac{a}{0{,}87} > T_п > 0{,}49\,(C_{v\,ат}^{298})^2\,T_{пл}^{\;3/2} \cdot 10^{-3},$$

причем $T_п$ подставляется вместо $T_{пл}$ в расчетную формулу для $\alpha_{ат}$ (для K замены не требуется).

Точность предлагаемого способа расчета теплоемкости при высоких температурах нами проверена на всех твердых элементах и соединениях, для которых в литературе имеются данные о высокотемпературных теплоемкостях (всего около 200 веществ). Проверка показала хорошее совпадение рассчитанных по данному способу значений C_p с рассчитанными из предлагаемых в литературе уравнений [2,3].

В табл. 1 и 2 даны результаты расчета для 53 сложных кислородных соединений, причем в табл. 2 особо выделены соединения, содержащие молекулы газов. В столбце «C_p экспериментальные» приведены значения, рассчитанные из уравнений, рекомендованных в последней сводке [3]; в случае дроби в знаменателе указываются другие литературные данные (главным образом из [2]) значительно отличающиеся от рассчитанных из [3]. Во всех случаях расчет велся, исходя из значения $C_{p\,298}$, причем даются два значения: при $T = 473°$ и при максимальной температуре, при которой соответствующее уравнение из [3] еще применимо. Приводятся для сравнения результаты расчета теплоемкости по ранее предложенному энтропийному способу, а в табл. 2, помимо того, результаты расчета по таблицам функции Дебая, исходя из тех же значений $C_{p\,298}$. Заметим, что для всех веществ, за исключением содержащих или выделяющих молекулы газов, предлагаемый метод дает результаты, мало отличающиеся от рассчитанных по таблицам функции Дебая, чем и объясняется отсутствие в табл. 1 соответствующих данных**.

Данные таблиц подтверждают удовлетворительную точность предлагаемого способа, однако интересно провести сравнительную оценку точности расчетов теплоемкости по предлагаемым нами двум способам, а для веществ, представленных в табл. 2, — по таблицам функции Дебая.

Рассмотрение табл. 1 показывает, что если низкотемпературные теплоемкости рассчитываются точнее по данному способу (что и следовало ожидать), то высокотемпературные теплоемкости получаются точнее по предложенному ранее энтропийному способу [1]. Так, из 31 соединения для 10 энтропийный способ дает лучшие, а для 12 одинаковые с данным способом значения***. Из остальных 9 соединений 2 (геленит и $K_2Cr_2O_7$), весьма возможно, также могут быть отнесены к первой категории.

Характерно также, что для последних 9 соединений ухудшение точности незначительно и только для двух ($CaOAl_2O_3$ и $CaO \cdot SiO_2$) превышает

---

* На самом деле, для сложных кислородных соединений при $T = 1{,}15\,a$ имеем $C_{v\,ат} = 6{,}6 - \frac{1}{0{,}8 + 0{,}35\,K}$, что даже при $K = 0{,}34$ (минимальное значение [1]) дает $C_{v\,ат} = 5{,}5$; ясно, что для бескислородных соединений ($b > 0{,}8a$), а также при других значениях K всегда $C_{v\,ат} > 5{,}5$.

** При наличии полиморфных превращений, подлежащих учету по предлагаемым нами способам, все другие методы расчета дают большие погрешности.

*** Лучшими условно считаем значения, которые ближе к литературным данным более чем на 1%, одинаковыми — значения, у которых повышение точности составляет не выше 1%.

2%, в то время как из 10 случаев улучшения точности по энтропийному способу для 6 соединений ($CaTiO_3$, Na_2TiO_3, $Na_2Ti_2O_5$, $Na_2Ti_3O_7$, альбит, андезин) повышение точности выше 2%.

Таблица 1

Соединение	$T°$ K	C_p по $C_{p\,298}$	C_p по S_{298}	C_p эксп.
Fe_2SiO_4	473 1373	38 47,5	36,7 46,5	38,5 49,4
$FeCr_2O_4$	473 1773	38 48,6	36,4 48,1	38,1 48,2
$FeTiO_3$	473 1573	27,8 35,2	26,1 34,3	27,8 34,5
$MnSiO_3$	473 1473	25,7 33,3	25,7 33,2	25,5 31,8
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	473 1573	38,6 51,6	38,8 51,6	38,3 48,9
$MgSiO_3$	473 1573	24,5 32,4	24,7 32,6	24 31,7
$MgCr_2O_4$	473 1773	36,7 46,6	34,8 45,6	37,4 46
$MgTiO_3$	473 1773	26,4 34	24,9 33,3	26,9 33,9
$CaMg(SiO_3)_2$	473 1573	48,8 65,4	51,4 65,7	49,5 64,6
$Ca_3(PO_4)_2$	473 1373—1600	67,3 85	66,7 84,1	64,8 84/79
$CaSiO_3$	473 1373	25,5 31,9	25,4 31,8	25,2 31,4
Ca_2SiO_2	473 1573	38,4 47,3	36,2 51,4	36,4 49,7
$3CaO \cdot SiO_2$	473 1773	48,9 62,5	45,9 60,1	49,1 64,9 63,6
$CaTiO_3$	473 1530—1800	27,4 34,3	25,7 33,3	28,1 32
$CaO \cdot B_2O_3$	473 1373	33,7 44,8	35,2 45,6	32 44
$CaO \cdot 2B_2O_3$	473 1260	54 74,3	57,7 75,9	52,7 74,3
$2CaO \cdot B_2O_3$	473 1573	44,9 60	45,6 59,5	44,4 56,1
$3CaO \cdot B_2O_3$	473 1673	56,1 74	55,8 73,4	56,6 73,4
$CaO \cdot Al_2O_3$	473 1673	38,6 48,8	34,3 45,7	36,5 48,6

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	$T°$ K	C_p по $C_{p\,298}$	C_p по S_{298}	C_p эксп.
$3CaO \cdot Al_2O_3$	473 1573	61,1 76,5	55,3 71	58,1 73,9/67
Анортит	773 1673	63,2 84,6	64,2 84,2	63,8 86,7
Геленит	473 1573	66,5 82,8	59,7 76,6	61,7 81,5/78,3
Na_2SiO_3	473 1273	32,8 40,3	31,2 39,6	32,8 42,9
$Na_2Si_2O_5$	473 1073	46,7 58,9	47,1 58,8	47,5 61,4
Na_2TiO_3	473 1273	34,6 50,7	32,7 46,7	35 47,6
$Na_2Ti_2O_5$	473 1173	49,7 60,7	46,9 57,7	50,6 57,3
$Na_2Ti_3O_7$	473 1373	65,4 82,4	62,4 78,1	66 77,8
Альбит	473 1373	127,4 169,2	131,7 164,8	124 164,8/157,8
Андезин	473 1173	320 404,7	326,4 394,6	312,9 388,4
$K_2Cr_2O_7$	473 671	66,4 74,2	62,2 69,9	62,6 73,5/70,4
Ортоклаз	473 1373	124,2 165	132,1 165,6	112,6/125,4 161,2

Рассмотрение табл. 2 показывает, что из 22 значений низкотемпературной теплоемкости для 10 соединений энтропийный способ дает значения лучшие, а для 10 — одинаковые с предлагаемым в данной работе способом. Значения, полученные по таблицам функции Дебая, во всех случаях хуже, за исключением K_2SO_4, для которого при 473° получено несколько лучшее значение. При высоких температурах из 18 значений для 14 соединений лучшие результаты дает энтропийный способ, для двух [$CaSO_4$ и $KAl(SO_4)_2$, причем $CaSO_4$ по другим данным можно отнести к первой группе] — предлагаемый в данной работе и для двух соединений — расчет по таблицам функции Дебая (нитраты магния и кальция, изученные Шоматом [5]).

Из сделанного анализа следует, что энтропийному способу расчета следует отдать предпочтение для веществ, содержащих или выделяющих при диссоциации газообразные компоненты уже при $T > 298$°K, а для остальных веществ — при $T > 473$°K. Как предлагаемый в данной работе метод, так и энтропийный дают лучшие результаты, чем расчет по таблицам функции Дебая по одному значению C_p.

Таким образом, при наличии значения или же данных хотя бы для приближенного подсчета энтропии соединения расчет высокотемпературных теплоемкостей следует вести по способу, изложенному в [1]; при наличии же значения низкотемпературной теплоемкости его лучше использовать

Таблица 2

Соединение	T° K	C_p по $C_{p\,298}$	C_p по S_{298}	C_p по ф-ле Дебая	C_p эксп.
$PbSO_4$	473 1073	31,1 38,9	30,8 38,6	33,1 38,8	27,6/29,6 44,3/35,7
$ZnSO_4$	473 973	32,5 39,6	30,3 37,5	32,7 39,2	26,9/30,8 37,3
$CuSO_4$	473 873	29,8 36,2	29 34,9	31,4 36,9	26,8 32,5
$MnSO_4$	473 1073	30 38,7	29,3 36,4	31,3 38,7	30,3 37,2
$MnCO_3$	473 673	24,7 28,4	24,6 27,1	26 29,4	24,3 27,2
$Al_2(SO_4)_3$	473 1073	80,1 105,2	77,8 103,4	86 106,5	82,7 101,1
$Mg(NO_3)_2$	473 573	43,9 47,7	44,9 48	46,1 49,7	45,2 52
$MgCO_3$	473 673	23,8 27,2	23 26,1	25,5 28,9	24,5 27,6
$Ca(NO_3)_2$	473 773	44,9 53,2	45,9 53,7	47 54,5	45 57,3
$CaSO_4$	473 1373	30,4 46,1	28,5 45	30,2 37,9	27,9/28,2 49,2/45
$CaCO_3$	473 1173	24,5 32,2	24,4 31,7	25,7 32,2	24,7/23,9 30,6
$Ba(NO_3)_2$	473 873	45,1 55,4	48,6 56,9	46,3 56,1	45,1 60,7
$BaSO_4$	473 1273	29,8 38,4	29,9 38,2	30,9 38,1	30/28,1 33,3/39,3
$BaCO_3$	473 1073	24,9 31	25 30,9	25,9 31,1	24,7 28/29,9
K_2SO_4	473 1273	37 49,9	36,8 49,9	37,4 48,7	38,1/37,8 50,6/55,2
$KAl(SO_4)_2$	307 4713	57,9 74,7	57,3 72,5	60,9 75,1	59 75,8
$Al_2O_3 \cdot H_2O$	473	39,1	34	40,9	32,9
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	400	59,3	54,5	59,2	53,8
$MgCl_2 \cdot H_2O$	473 650	32,9 36,5	31,6 34,7	33,9 37,1	31 33,3
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	473	47,1	45	49,2	42,8
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	450	71,1	68,7	76,7	64,4
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	473	239,2	227,8	252,2	237,8
	673	727,3	260,1	291	268,8

для нахождения коэффициентов степенного уравнения зависимости теплоемкости от температуры с подстановкой при $T > 473$—$573°$К расчетных величин.

Более высокую точность энтропийного способа можно объяснить тем обстоятельством, что в нем используется уравнение зависимости между атомными энтропией и теплоемкостью ($C_{v\ ат}$) при 298°К, выведенное на основе экспериментальных данных; в связи с этим на расчет меньше влияют отдельные аномальные отклонения или случайные ошибки в определении $C_{v\ ат}$, сильно сказывающиеся на результатах расчетов по методам, основанным на использовании одного опытного значения C_p.

Здесь следует отметить, что использовать метод В. В. Тарасова [6] для расчета высокотемпературных теплоемкостей сложных соединений по одному значению теплоемкости при температурах порядка комнатной в большинстве случаев невозможно, так как этот метод требует знания точной структуры соединения и значений двух характеристических температур, которые не могут быть определены из одного значения C_p. Однако при наличии указанных значений характеристических температур метод дает хорошие результаты. Ниже в табл. 3 дается сравнение расчетных данных по энтропийному способу и методу В. В. Тарасова для $MgSiO_3$ ($\Theta_1 = 1325°$К, $\Theta_3 = 390°$К [6]).

Таблица 3

$T°$ К	C_p по [1]	C_p по методу В. В. Тарасова	C_p эксп.
298	19,3	19,6	19,6
373	22,2	22,6	21,8
473	24,7	25	24
673	27,7	27,9	26,4
873	29,1	29,3	27,9
1273	31,1	31,1	30,2
2573	32,6	32,3	31,7

Данные таблицы показывают, что наш метод дает результаты, близкие к результатам расчета по методу В. В. Тарасова, требующему, однако, как указывалось, данных, отсутствующих для многих соединений.

Выводы

1. Предложен способ расчета высокотемпературных теплоемкостей неорганических веществ по одному значению низкотемпературной теплоемкости, дающий удовлетворительную точность.

2. Показано, что предложенный способ для целого ряда соединений превосходит по точности аналогичный расчет по таблицам функции Дебая; для остальных соединений точность обоих методов примерно одинакова.

3. Показано, что предложенный ранее способ расчета по энтропии [1] при $T > 473°$К дает в общем лучшие результаты, чем все остальные способы. Поэтому при возможности подсчета хотя бы приближенного значения энтропии вещества расчет высокотемпературных C_p следует вести по энтропийному способу, используя значение низкотемпературной теплоемкости как одно из значений для нахождения коэффициентов степенного уравнения зависимости теплоемкости от температуры.

Грузинский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Тбилиси

Поступила
20. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Ландия, Журн. физ. химии, 25, 927, 1951.
2. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
3. К. К. Kelley, Bureau of Mines, Bull., 476, 1949.
4. А. И. Бродский, Вычисление термодинамических функций, Металлургиздат, 1947.
5. С. Н. Shomate, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 928, 1944.
6. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

II. ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ХАРАКТЕР ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

С. С. Поляк и В. Я. Штерн

В предыдущих статьях [1,2] были приведены результаты изучения холоднопламенного и верхнетемпературного окисления пропилена и было показано близкое сходство в химизме этих процессов. Такое сходство делает весьма вероятным предположение и об одинаковом кинетическом механизме, лежащем в основе окисления пропилена, вне зависимости от температурной области, в которой оно протекает.

Н. Н. Семенов [3], исходя из формально-кинетических соображений, показал, что верхнетемпературное окисление углеводородов осуществляется при помощи цепей с вырожденными разветвлениями. Естественно поэтому приписать ту же природу и холоднопламенному окислению.

Принятию такого заключения препятствует то обстоятельство, что кинетика холоднопламенного окисления, имеющая своеобразный вид (S-образная кривая, прерывающаяся резкими подъемами давления, по числу холодных пламен), не может быть описана уравнением вырожденного взрыва $\Delta p = N_0 e^{\varphi t}$. Однако нами уже было показано [1], что удельный вес холоднопламенной вспышки, искажающей вид кинетической кривой, в общем балансе этого окисления невелик. Поэтому не исключено, что основной процесс холоднопламенного окисления протекает, так же как и в верхнетемпературной области, при помощи цепей с вырожденными разветвлениями.

Описанный ниже эксперимент был поставлен для проверки этого предположения, а также для идентификации активного вещества, вызывающего в случае окисления пропилена вырожденное разветвление. В результате этого эксперимента было показано, что верхнетемпературное и холоднопламенное окисление пропилена включает в себя вырожденное разветвление, обусловленное ацетальдегидом. Последнее, т. е. установление для окисления пропилена того промежуточного вещества, дальнейшее превращение которого определяет разветвленно-вырожденный характер всего процесса, является химическим подтверждением концепции Н. Н. Семенова о вырожденном взрыве.

Опыты по кинетическому методу [4]

Эти опыты заключались в остановке окисления эквимолекулярной пропиленокислородной смеси, путем выброса ее из 1-го реакционного сосуда в промежуточный, поддерживаемый при комнатной температуре, и последующем ее переводе во 2-й реакционный сосуд в условия температуры и давления прерванной реакции.

Обоснованием постановки такого эксперимента служат следующие соображения. В основе теории вырожденных разветвлений лежит идея о долго живущем активном центре, образующемся в ходе реакции и в дальнейшем дающем разветвления. Таким активным центром необязательно должен быть свободный радикал, хотя бы и с большим временем жизни. Вполне возможно, что им является относительно стабильное промежуточ-

ное вещество. В этом случае при выбросе смеси по ходу реакции в промежуточный сосуд имеющиеся в ней радикалы погибают, но промежуточное вещество, играющее роль долго живущего активного центра, может в силу своей стабильности сохраниться. Поэтому при последующем возвращении смеси обратно в условия прерванной реакции последняя должна возобновиться, начинаясь в основном с уровня, достигнутого ею к моменту прерывания. Это предполагаемое возобновление реакции с того же уровня понимается в смысле наличия в смеси в момент вброса во 2-й сосуд того же количества активного центра, дающего вырожденные разветвления, какое было в ней в момент выброса из 1-го сосуда. В этих условиях продолжению реакции во 2-м сосуде должен, очевидно, предшествовать незначительный период индукции. Величина его будет определяться временем, необходимым для восстановления цепного состояния среды, утраченного при выбросе. Это восстановление явится следствием вырожденных разветвлений сохранившихся активных центров.

На рисунке изображена принципиальная схема установки для проведения этих опытов. В любой нужный момент реакции смесь выбрасывается из реакционного сосуда *1* в промежуточный сосуд *4*, поддерживаемый при комнатной температуре. Этот сосуд имеет внутри стеклянный цилиндрический поплавок, зазор между которым и стенкой сосуда равен ~0,2 мм. Промежуточный сосуд соединен с резервуаром со ртутью. Переводя ртуть из резервуара в промежуточный сосуд, можно поджимать находящуюся в нем смесь до нужного давления. Это давление должно быть такой величины, чтобы после переброса смеси из промежуточного сосуда в реакционный сосуд *2*, находящийся при той же температуре, что и реакционный сосуд *1*, но имеющий меньший объем, в нем создавалось бы давление, какое смесь имела в момент прерывания реакции в 1-м сосуде. Таким образом, смесь, выброшенная из 1-го реакционного сосуда, возвращается после некоторого перерыва в те же условия температуры и давления. Наблюдение за реакцией в сосуде *2* производилось при помощи ртутного манометра, стеклянного мембранного манометра и визуально через щель, сделанную по длине печи.

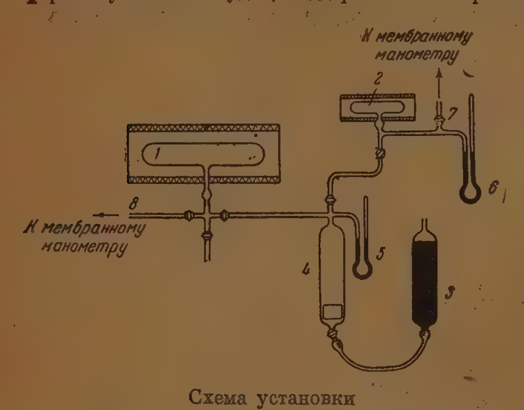


Схема установки

Все опыты, проделанные по описанной методике, мы будем в дальнейшем называть опытами с перебросом смеси.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных (см. опыты 1, 2 и 10), если выброс смеси из 1-го сосуда происходит в различные моменты периода индукции, то его окончание во 2-м сосуде происходит через промежутки времени, которые в сумме со временем пребывания смеси в 1-м реакционном сосуде до переброса равны с точностью до 5% обычному периоду индукции. В этих опытах невозможно выделить тот дополнительный промежуток времени, который, как мы предположили, необходим для восстановления во 2-м реакционном сосуде цепного состояния среды, утраченного при выбросе. Действительно, в случае сохранения активных центров, способных к вырожденным разветвлениям, длительность этого дополнительного промежутка времени будет очень незначительна по сравнению с периодом индукции (40 мин. для холоднопламенной реакции и 8 мин. 18 сек. — для верхнетемпературной) и будет полностью перекрываться ошибками измерения.

Иные условия создаются при перебросах смеси по ходу реакции, идущей после окончания периода индукции. Опыты 3 и 9 показывают, что в холоднопламенной области, в случае переброса реагирующей смеси в моменты угасания 1-го или 2-го холодных пламен, возвращение ее в усло-

Таблица 1

Опыты с перебросом смеси в холоднопламенной и верхнетемпературной областях

№ п/п	Момент переброса смеси из 1-го реакционного сосуда в промежуточный	Время нахождения смеси в промежуточном сосуде	Количество перекисей в смеси в момент: выброса из 1-го реакц. сосуда в моль/л	Количество перекисей в смеси в момент: вброса во 2-й реакц. сосуд в моль/л	Прохождение реакции во 2-м реакционном сосуде после переброса в него смеси из промежуточного: длительность τ* возобновляемой реакции	количество холодных пламен	Δp в конце верхнетемпер реакции в мм
	Холоднопламенное окисление смеси $C_3H_6+O_2$; $T=300°$, $p_{нач}=280$ мм. При проведении его целиком в 1-м реакц. сосуде: $\tau=45$ мин., количество холодн. пламен — 5; при проведении целиком во 2-м реакц. сосуде: $\tau=7$ мин. 40 сек. количество холодн. пламен — 4						
1	По прошествии 76% τ в 1-м реакц. сосуде	50 сек.	—	—	27% τ во 2-м реакционном сосуде	4	—
2	По прошествии 88% τ в 1-м реакц. сосуде	50 сек.	—	—	17% τ во 2-м реакционном сосуде	4	—
3	В момент угасания 1-го холодн. пламени	50 сек.	$11\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	15 сек.	3	—
4	То же	5 мин.	$11\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	13 сек.	3	—
5	» »	60 мин.	$11\cdot10^{-5}$	—	15 сек.	3	—
6	» »	20 час.	$11\cdot10^{-5}$	0	15 сек.	3	—
7	» »	48 час.	$11\cdot10^{-5}$	0	15 сек.	3	—
8	» »	65 час.	$11\cdot10^{-5}$	0	14 сек.	3	—
9	В момент угасания 2-го холодн. пламени	50 сек.	$11\cdot10^{-5}$	—	13 сек.	2	—
	Верхнетемпературное окисление смеси $C_3H_6+O_2$; $T=370°$, $p_{нач}=220$ мм. При проведении его целиком в 1-м реакц. сосуде: $\tau=8$ мин. 18 сек. Δp в конце реакции $=30$ мм; при проведении целиком во 2-м реакц. сосуде: $\tau=8$ мин. 18 сек. Δp в конце реакции — 18 мм						
10	По прошествии 72% τ в 1-м реакц. сосуде	50 сек.	—	—	31% τ во 2-м реакционном сосуде	—	18
11	В самом начале периода реакции (в момент начала подъема давления, $\Delta p\sim1$ мм)	50 сек.	$17\cdot10^{-5}$	$13\cdot10^{-5}$	21 сек.	—	18
12	То же	2 часа	$17\cdot10^{-5}$	0	20 сек.	—	17
13	» »	65 час.	$17\cdot10^{-5}$	0	23 сек.	—	18
14	В момент, когда $\Delta p=5$ мм	50 сек.	—	—	20 сек.	—	14
15	В момент максимальной скорости реакции $\Delta p=15$ мм	50 сек.	—	—	14 сек.	—	10

* τ — период индукции.

вия реакционного сосуда дает очередное холодное пламя через 12—15 сек. Так как в контрольных опытах без прерывания реакции промежутки между холодными пламенами равны 7—8 сек., то можно считать, что в этом случае длительность предполагаемого периода, необходимого для восстановления погибших цепей, равна 15—8=7 сек.

В верхнетемпературной области, если прервать реакцию в 1-м сосуде в момент окончания периода индукции, т. е. в самом начале подъема давления, то во 2-м сосуде продолжение реакции начнется через 21 сек. после вброса (см. опыт 11). Этот дополнительный период индукции во 2-м реакционном сосуде, в течение которого, по нашему предположению, происходит восстановление погибших при выбросе цепей, может быть сделан и меньшим, так как он зависит от глубины превращения, достигнутого к моменту прерывания реакции (см. опыт 15): чем глубина превращения больше, т. е. чем больше количество накопленных к этому моменту активных промежуточных веществ, тем меньше период индукции после возвращения смеси во 2-й реакционный сосуд.

В целом рассмотренные опыты с перебросом смеси, проведенные в условиях обеих температурных областей, приводят к установлению исключительного значения, которое для продолжения реакции во 2-м сосуде имеют изменения, происшедшие в смеси во время ее пребывания в 1-м сосуде.

Прерывание реакции с выдержкой смеси в промежуточном сосуде при комнатной температуре несомненно приводит к обрыву всех существовавших в момент выброса цепей. Их восстановление, однако, во 2-м сосуде происходит, как показывает эксперимент, в промежутки времени, несравненно меньшие тех, которые потребовались для создания этих цепей в 1-м сосуде.

В свете теории вырожденных разветвлений этот факт получает естественное объяснение в предположении, что несмотря на обрыв всех реакционных цепей при выбросе, в смеси сохраняется тот долго живущий активный центр, дальнейшее вырожденное разветвление которого в условиях 2-го реакционного сосуда дает констатированное экспериментом столь быстрое продолжение реакции.

Данные табл. 1 дают также возможность решить вопрос о том, является ли этот активный центр стабильной промежуточной молекулой или свободным радикалом с большим временем жизни. В последнем случае, изучая изменение периода индукции во 2-м реакционном сосуде в зависимости от времени выдержки смеси в промежуточном сосуде, можно проследить за кинетикой исчезновения такого радикального активного центра.

Как видим из результатов соответствующих опытов (опыты 3—8 и 11—13) независимо от времени пребывания смеси в промежуточном сосуде (от 50 сек. до 65 час.), реакция при последующем перебросе во 2-й реакционный сосуд продолжается в выбранных нами условиях холоднопламенной и верхнетемпературной областей всегда через одни и те же 14—15 сек. и 20—22 сек., соответственно. Таким образом, если даже за время пребывания смеси в промежуточном сосуде и происходит исчезновение содержащихся в ней неустойчивых образований (относительно долго живущих свободных радикалов), то во всяком случае не ими определяется продолжение реакции и ее период индукции во 2-м сосуде.

Итак, вещество, дающее в ходе и верхнетемпературного и холоднопламенного окисления вырожденные разветвления, необходимо искать среди стабильных промежуточных компонентов реагирующей пропилено-кислородной смеси.

Проверке предположения о том, что такими веществами являются соединения перекисной природы, могут служить результаты опытов той же табл. 1. В графе этой таблицы «количество перекисей» показано свойство перекисей, получающихся при окислении пропилена, распадаться при нахождении в промежуточном сосуде. При этом весь остальной состав

смеси остается без изменений. Как видно из приведенных данных, удаление перекисей никак не влияет на дальнейший ход реакции. Действительно, в смеси, переброшенной во 2-й реакционный сосуд, возобновление окисления происходит с незначительным периодом индукции, длительность которого не зависит от наличия или отсутствия перекисей в реакционной смеси до переброса. Точно так же не сказывается наличие или отсутствие перекисей в переброшенной смеси на количестве холодных пламен, возникающих во 2-м сосуде или на Δp (приросте давления) в конце верхнетемпературной реакции.

Не следует, однако, предполагать, что удаление перекисей из смеси, находящейся в промежуточном сосуде, обозначает, что они не образуются снова после перевода этой смеси во 2-й реакционный сосуд. Нами были проведены специальные опыты по анализу переброшенных во 2-й сосуд таких смесей, которые до этого переброса были предварительно освобождены от перекисей. Пробы для анализа отбирались в самом конце периода индукции, возникающего во 2-м сосуде. Оказалось, что к концу этого периода индукции в условиях и верхнетемпературной и холоднопламенной областей почти полностью восстанавливается уничтоженное в промежуточном сосуде количество перекисей. Так, при прерывании холоднопламенной реакции в 1-м сосуде в момент возникновения 1-го холодного пламени все имеющееся количество перекисей, полностью разрушаемое затем в промежуточном сосуде, равно $11 \cdot 10^{-5}$ моль/л. После же переброса этой смеси во 2-й сосуд мы нашли в ней в конце периода индукции $10 \cdot 10^{-5}$ моль/л вновь образовавшихся перекисей. Соответствующие цифры для верхнетемпературной реакции в точке ее максимальной скорости равны $17 \cdot 10^{-5}$ и $15 \cdot 10^{-5}$ моль/л перекисей. К этому необходимо добавить, что перекиси, образующиеся во 2-м сосуде, имеют, судя по их полярограммам и химическому поведению, совершенно ту же природу, что и перекиси, уничтоженные в промежуточном сосуде.

Вся совокупность опытов с перекисями приводит к заключению, что не они являются выживающими при выбросе активными центрами, способными давать вырожденные разветвления. Основным экспериментальным доказательством этого является установленный факт независимости реакции во 2-м сосуде от наличия или отсутствия во вброшенной смеси перекиси. Сделанному заключению не противоречит воссоздание перекисей к концу периода индукции во 2-м сосуде в тех смесях, в которых они выдерживанием в промежуточном сосуде предварительно были уничтожены. Это воссоздание перекисей имеет по сравнению с нормальным проведением реакции резко ускоренный характер (так, например, в холоднопламенной области в 15 сек. вместо 40 мин.). Кроме того, как уже было сказано, эти вновь появляющиеся во 2-м сосуде перекиси не являются ацильными перекисями и, следовательно, не будучи продуктами окисления альдегидов, могут возникать только как следствие окисления углеводородов*. Поэтому ускоренное их образование во 2-м сосуде (в 15 сек. вместо 40 мин.) связано с резким возрастанием скорости окисления, которое претерпевает в этом сосуде сама углеводородная молекула. Причиной такого ускорения окисления углеводорода, естественно, не могут явиться перекиси, поскольку они сами возникают как следствие этого окисления. Даже признание автокаталитического действия перекисей на изучаемую реакцию окисления пропилена не объясняет ускоренного их образования во 2-м сосуде, так как это их действие должно было бы осуществляться и в 1-м сосуде. Таким образом, мы вынуждены признать, что не перекиси являются соединениями, определяющими разветвленно-вырожденный характер окисления пропилена.

---

* Экспериментально это будет показано ниже при описании опытов с добавками ацетальдегида.

Опыты с искусственными смесями

Дальнейшие попытки исключения из частично прореагировавшей пропиленокислородной смеси других ее компонентов (в первую очередь альдегидов) оказались безуспешными, и потому было решено вместо экспериментирования с реальной смесью составлять на основе ее анализа подобную ей искусственную смесь. Такие смеси оказались вполне идентичными соответствующим реальным смесям. Это было видно из одинакового их поведения во 2-м реакционном сосуде, в котором как реальная смесь, частично прореагировавшая в 1-м сосуде, так и соответствующая ей искусственно составленная смесь показывали совпадающие значения и периодов индукции возобновляющегося окисления и количества холодных пламен и прироста давления в конце реакции (см. опыты 1 и 11 табл. 2).

Опыты с искусственными смесями включали в себя: 1) составление смеси из пропилена и кислорода в соотношениях, отвечающих выбранному для воспроизведения моменту реакции, и 2) изучение влияния на ход окисления во 2-м реакционном сосуде промежуточных и конечных веществ, поочередно добавляемых также в количествах, найденных в реальной смеси в этот момент реакции. Азот играл роль инертного газа, заменяющего для поддержания постоянного давления отсутствующие компоненты смеси. Для воспроизведения была выбрана холоднопламенная реакция (в момент угасания 1-го холодного пламени), так как холодные пламена, их количество, периоды индукции, максимальные давления при вспышках — все это легко наблюдаемые явления. Результаты этих опытов помещены в табл. 2.

Из таблицы видно, что если взять пропилен и кислород в количествах, отвечающих моменту возникновения 1-го холодного пламени, а все остальные промежуточные и конечные вещества, накапливающиеся к этому моменту реакции, заменить азотом, то только через 73 мин. после вброса смеси в реакционный сосуд начинается медленная нехолоднопламенная реакция окисления. Добавление вместо соответствующего количества азота таких веществ, как CO_2,CO,H_2O и C_2H_4, почти не сказывается на периоде индукции и не меняет характера реакции. Уксусная кислота и формальдегид, прибавленные вместо азота, также в количествах, в которых они накапливаются к моменту 1-го холодного пламени, снижают период индукции примерно в два раза, но попрежнему холодные пламена отсутствуют. Только при введении уксусного альдегида резко изменяется и длительность периода индукции и общий характер реакции. Период индукции снижается до десятков секунд и впервые по ходу реакции возникает холодное пламя. Если же составить смесь из всех веществ, определяемых нами в исследуемой точке, за исключением перекисей и формальдегида, то через 12—13 сек. возникает 1-е холодное пламя, за которым через 7—8 сек. следует 2-е. Стоит отметить, что этот 12-секундный период индукции почти в точности равен периоду индукции, который был констатирован при возобновлении реакции во 2-м реакционном сосуде в опытах с перебросом реальной, частично прореагировавшей смеси.

В результате опытов с искусственными смесями мы приходим к выводу, что стабильным активным веществом, которое способно давать в ходе окисления смеси $C_3H_6 + O_2$ вырожденные разветвления, является ацетальдегид.

Вся совокупность данных, полученных в опытах по кинетическому методу и с искусственными смесями, подтверждает наше предположение об едином кинетическом механизме — вырожденном взрыве, — лежащем в основе как верхнетемпературного, так и холоднопламенного окисления пропилена.

Опыты с добавками ацетальдегида и формальдегида к смеси $C_3H_6+O_2$

Опыты проводились со смесями: 1) $C_3H_6 + O_2 + nCH_3CHO$ ($n = 1/_{14}—1/_8$) и 2) $C_3H_6 + O_2 + nHCHO$ ($n = 1/_9—1/_6$) при $T = 300°$ С, т. е. в условиях холоднопламенной реакции.

Таблица 2

Опыты с искусственными смесями

№ п/п		Состав смеси в мм										Период индукции при переброске во 2-й реакц. сосуд	Вид реакции
		C_3H_8	O_2	N_2	CO	CO_2	H_2O	HCHO	CH_3COOH	CH_3CHO	C_2H_4		
1	Реальная смесь в момент возникновения 1-го холодного пламени	104,5	82,5	—	20	10	23	26	5,3	13,5	5	13 сек.	Холоднопламен. (два хол. плам.)
2	Искусственная смесь . .	104,5	82,5	103	—	—	—	—	—	—	—	73 мин.	Медлен. окисление
3	» » . .	104,5	82,5	87	16	—	—	—	—	—	—	70 мин.	» »
4	» » . .	104,5	82,5	93	—	10	—	—	—	—	—	76 мин.	» »
5	» » . .	104,5	82,5	72	18	—	13,5	—	—	—	—	70 мин.	» »
6	» » . .	104,5	82,5	70	18	10	—	—	—	—	5	73 мин.	» »
7	» » . .	104,5	82,5	70	18	10	—	—	5,3	—	—	30 мин. 30 сек.	» »
8	» » . .	104,5	82,5	81	—	—	—	21,5	—	—	—	21 мин. 30 сек.	» »
9	» » . .	104,5	82,5	91	—	—	—	—	—	12	—	51 сек.	Холоднопламен. (одно хол. плам.)
10	» » . .	104,5	82,5	51	18	10	11	—	—	13	—	33 сек.	То же
11	» » . .	104,5	82,5	27	20	10	22	—	5,3	13,5	5	12,4 сек.	Холоднопламен. (два хол. плам.)

Таблица 3

№ п/п	Состав исходной смеси в мм				$T°$ C	Длительность периода индукции 1-го холодного пламени	Момент отбора смеси для анализа (время после впуска смеси в реакц. сосуд)	Найдено в мм							
	C_3H_6	O_2	CH_3CHO	HCHO				перекиси	HCHO	CH_3CHO	C_3H_6	O_2	C_2H_4	CO	CO_2
1	145	145	0	0	300	19 мин.	19 мин.	1,2	25	13,5	114	100	4,8	16,5	6,5
2	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	5 сек.	0	0	8	—	—	—	—	—
3	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	15 сек.	0	0	8	—	—	—	—	—
4	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	20 сек.	0	0	8	—	—	—	—	—
5	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	25 сек.	0	0	9	-	—	—	—	—
6	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	30 сек.	0	0	8,1	—	—	—	—	—
7	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	35 сек.	0	0	8,5	—	—	—	—	—
8	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	40 сек.	0	0	9	—	—	—	—	—
9	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	50 сек.	0,126	9,05	8,6	—	—	—	—	—
10	140	140	10	0	300	1 м. 17 с.	77 сек.	0,6	20,6	13,5	—	—	—	—	—
11	140	140	17,1	0	300	23 с.	23 сек.	0,49	12,0	14,5	119	104	5	11	10
12	141	141	0	0	300	21 мин.	21 мин.	—	23	10,1	—	—	—	—	—
13	141	141	0	16	300	9 мин.	9 мин.	—	41,7	10,4	—	—	—	—	—
14	141	141	0	22	300	7 мин.	7 мин.	—	45	11,0	—	—	—	-	—

В смесях $C_3H_6 + O_2$ + 10 мм CH_3CHO (см. опыты 1—10) отборы проб на анализ производились по ходу периода индукции 1-го холодного пламени. В остальных опытах анализ проводился в момент возникновения первого холодного пламени*. Данные этих опытов приведены в табл. 3.

Результаты опытов с добавками альдегидов могут быть сформулированы следующим образом. Во-первых, абсолютное количество ацетальдегида, обнаруживаемое в конце периода индукции, не зависит от наличия или отсутствия его в качестве добавки в исходной смеси. При этом в течение большей части периода индукции практически не наблюдается окисления добавленного ацетальдегида**. Во-вторых, количество ацетальдегида, обнаруживаемое в конце периода индукции, не зависит от добавки формальдегида к исходной смеси. В-третьих, перекиси обнаруживаются только тогда, когда начинается окисление углеводорода, и так как они состоят только из H_2O_2 и алкильных перекисей, то их происхождение нельзя вести из ацетальдегида. Необходимо подчеркнуть, что найденные в этих опытах количества перекисей меньше, чем в контрольных опытах без добавок ацетальдегида***. В-четвертых, количество формальдегида, обнаруживаемое в конце периода индукции (см. опыты 12—14), зависит от его добавки к исходной смеси и равно приблизительно сумме этой добавки и количества формальдегида, находимого в этот момент реакции в контрольных опытах без добавок. Следует отметить также, что количество формальдегида зависит и от добавки CH_3CHO к исходной смеси: чем больше добавлено вначале CH_3CHO, тем меньше получается $HCHO$ в конце периода индукции (см. опыты 10—11).

Выводы

1. Показан разветвленно-вырожденный характер окисления пропилена в холоднопламенной и верхнетемпературной областях.
2. Веществом, обуславливающим вырожденное разветвление, оказался ацетальдегид.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
28. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, Журн. физ. хим., 27, 3, 1953.
2. Б. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 65, 311, 1949.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
4. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 66, 235, 1949.
5. М. Б. Нейман, Усп. химии, 7, 341, 1938.

* Специальными опытами было показано, что в смесях с добавками ацетальдегида, так же как и без них, к моменту возникновения 1-го холодного пламени устанавливались постоянные концентрации альдегидов.

** Этот странный факт сохранения на протяжении большей части периода индукции (40 сек.) неизменным количества ацетальдегида, добавленного к смеси $C_3H_6 + O_2$, при температуре 300° С (т. е. при температуре значительно более высокой, чем температура начального окисления ацетальдегида), вызвал постановку следующего опыта. Было изучено окисление смеси $N_2 + O_2 + {}^{1}/_{14} CH_3CHO$ при тех же условиях температуры и общего начального давления, что и в опытах табл. 3 ($T = 300$° С, $p_{нач.}$ 280 мм). Оказалось, что уже через 3—5 сек. после вброса смеси в реакционный сосуд 66—70% добавленного ацетальдегида подверглось окислению. Таким образом, можно предположить, что присутствие в смеси C_3H_6 сказывается тормозящим образом на окислении ацетальдегида.

*** Общепринятой в настоящее время считается теория М. Б. Неймана [5], связывающая возникновение холодного пламени с накоплением перекисей до критической концентрации. Мы не считаем эту теорию правильной. Одним из доказательств этого является и указанный выше факт. Действительно, с точки зрения этой теории, холодное пламя в наших условиях может возникнуть только при достижении концентрации перекисей 1,2 мм (т. е. количества перекисей, обнаруживаемых нами в момент возникновения 1-го холодного пламени). Однако из опытов 10, 11 табл. 3 следует, что холодное пламя возникает при концентрации перекисей в 2,3 раза меньше их «критической» концентрации.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА БРОМИСТЫМ СЕРЕБРОМ

Е. В. Столярова и В. С. Чельцов

В трехслойных светочувствительных материалах для цветной фотографии, обрабатываемых по принципу цветного проявления, содержатся вводимые в фотографическую эмульсию перед поливом слоя особые химические вещества — «недиффундирующие компоненты».

Образующиеся при процессе проявления, в результате восстановления галогенида серебра фотографического слоя, первичные продукты окисления проявляющего вещества (п-аминодиалкиланилина) реагируют с находящимися в желатине слоя веществами — «компонентами», образуя также недиффундирующие в желатине азометиновые и хинониминовые красители желтые, пурпурные или голубые в зависимости от химической природы компонент. Такими веществами могут служить различные производные ацилуксусных кислот (ацетоуксусной, бензоилуксусной), пиразолона и 1-нафтола, характеризующиеся наличием в молекуле реакционноспособных групп, т. е. атомов углерода с подвижными атомами водорода.

Отсутствие способности к диффузии в желатиновом слое этим веществам придает находящийся в молекуле углеводородный остаток высших жирных кислот или высших спиртов. Свойство растворимости этим веществам придают кислотные группы (— SO_3H, — COOH), также обычно вводимые в состав молекул при синтезе.

Известно, что такие «недиффундирующие компоненты», имеющие сравнительно высокий молекулярный вес и довольно сложную конфигурацию молекулы, являются веществами с большой поверхностной активностью. Кроме того, при введении в фотографическую эмульсию недиффундирующие компоненты связываются с частицами желатины и резко повышают вязкость фотографической эмульсии.

Характер физико-химического взаимодействия различных недиффундирующих компонент с галогеносеребряными микрокристаллами эмульсии до последнего времени остается неясным. Известно, что в результате введения этих веществ обычно снижается степень оптической сенсибилизации эмульсии. Это дает основание считать, что компоненты адсорбируются на поверхности галогеносеребряных кристаллов, вытесняя адсорбированные ранее молекулы сенсибилизирующих красителей.

В настоящей работе сделана попытка восполнить пробел в исследованиях физико-химической сущности процессов в фотографических слоях, обрабатываемых по принципу цветного проявления, путем количественного изучения адсорбции бромистым серебром различных производных пиразолона.

Методика исследования

Бромистое серебро готовилось осаждением из горячего (85°) 1 *N* водного раствора бромистого калия раствором азотнокислого серебра при наличии избытка ионов брома. Промытый осадок был высушен на воздухе при неактиничном освещении и измельчен до состояния тонкого порошка. Величина общей поверхности частиц 1 г приготовленного бромистого серебра, вычисленная по результатам измерений диаметров кристаллов

на микрофотографиях ($\times$ 2000) при допущении сферической формы зерен, составляла $1{,}35 \cdot 10^3$ см^2.

Перемешивание навески бромистого серебра (в 2, 5 или 10 г) с десятикратным объемом раствора исследуемых веществ проводилось с механической мешалкой в течение установленного для опыта времени. После этого бромистое серебро количественно переносилось на стеклянный фильтр № 4 и отделялось от раствора при помощи водоструйного насоса. После промывания осадка на фильтре водой до полного удаления механически увлеченного раствора вещества осадок на фильтре обрабатывался в течение 15 мин. проявляющим раствором п-аминодиэтиланилина для перевода адсорбированного исследуемого вещества производного пиразолона в соответствующий пурпурный краситель 4-п-диэтиламиноанил 1-R′-3-R″-пиразолиндиона (4,5) по нижеприводимому суммарному уравнению реакций:

$$\begin{array}{l}\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4-NH_2 + \begin{array}{c}H_2C - C - R''\\ |\quad\ \ \|\\ OC\quad N\\ \diagdown\ \diagup\\ N\\ |\\ R'\end{array} + 4AgBr \rightarrow\\[2ex] \rightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4-\begin{array}{c}N = C - C - R''\\ \quad\ |\quad\ \ \|\\ \quad OC\quad N\\ \quad\diagdown\ \diagup\\ \quad N\\ \quad |\\ \quad R'\end{array} + 4Ag + 4HBr\end{array}$$

где R′ — фенил, хлорфенил, сульфофенил, карбоксифенил и др.; R″ — углеводородные остатки высших жирных кислот и др.

По проведении указанного процесса окислительной конденсации осадок металлического серебра, содержащий на поверхности пурпурный краситель, промывался на фильтре раствором поташа для полного удаления проявляющего вещества, после чего краситель полностью извлекался с поверхности восстановленного серебра этиловым спиртом, и количество красителя определялось спектрофотометрически. Эта методика показала достаточно хорошую воспроизводимость параллельных опытов. Отклонения от средних результатов составляют 2,78%.

Концентрация красителя в молях на 1000 мл раствора (c) по результатам измерений оптической плотности раствора красителя определялась как

$$c = \frac{D_\lambda}{kd},$$

где D_λ — оптическая плотность слоя раствора красителя для монохроматического света длины волны в максимуме спектрального поглощения; d — толщина слоя спиртового раствора красителя при измерении D_λ (в сантиметрах); k — молярный коэффициент поглощения раствора красителя в этиловом спирте.

Количество образовавшегося красителя или адсорбированного вещества в молях для 1 г бромистого серебра (A) может быть вычислено следующим образом:

$$A = \frac{D_\lambda b}{kd\,1000\,a},$$

где a — навеска бромистого серебра в граммах, взятая для проведения опыта; b — объем спиртового раствора красителя в миллиметрах.

Для проведения опыта бралось такое количество раствора и адсорбента, что концентрация растворенного вещества в растворе заметно не изменялась в результате адсорбции.

Экспериментальная часть

Для исследования обратимости процесса адсорбции веществ производных пиразолона были проведены опыты длительной водной промывки осадка бромистого серебра с адсорбированным веществом методом фильтрации и взбалтывания. Результаты определения количества красителя на восстановленном адсорбенте приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обработка бромистого серебра с адсорбированным веществом водой на фильтре [I] и путем взбалтывания [II]	Количество красителя, адсорбированного на 1 г бромистого серебра, в молях
I	
а) Без обработки водой	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$
б) После обработки водой (18°) в течение 4 суток	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$
в) После обработки водой (80°) в течение часа	$5{,}7 \cdot 10^{-7}$
II	
а) Без обработки водой	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$
б) После обработки водой в течение часа	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$

Таким образом, на основании результатов опытов, можно сделать вывод, что исследуемые вещества адсорбируются на бромистом серебре необратимо.

Для установления характера кинетики адсорбции производных пиразолона опыты проводились с водными растворами различной концентрации, а именно: 0,01; 0,02; 0,1 и 1% растворами веществ. При проведении опытов бромистое серебро находилось в соприкосновении с раствором исследуемого вещества при перемешивании в течение различного времени (от 1,5 мин. до 12 час.).

Полученные результаты выражены графически на рис. 1 в виде кривых зависимости количества адсорбированного вещества от продолжительности времени соприкосновения бромистого серебра с водными растворами вещества различной концентрации.

Кривые кинетики адсорбции показывают относительно более интенсивную адсорбцию в начале процесса, т. е. адсорбция большей части удерживаемого вещества проходит в первые минуты совместного нахождения бромистого серебра с раствором исследуемого вещества. Далее количество адсорбированного вещества возрастает медленно и достигает постоянной величины, соответствующей равновесному состоянию насыщения поверхности бромистого серебра. Для более концентрированных растворов веществ состояние адсорбционного равновесия достигается несколько ранее по сравнению с растворами меньшей концентрации. Однако вне зависимости от концентрации растворов за 6 час. нахождения адсорбента в среде

раствора поверхность бромистого серебра насыщается адсорбированными молекулами вещества, так как при дальнейшем проведении процесса в течение 12 час. количество адсорбированного вещества ($7,8 \cdot 10^{-7}$ моля на 1 г бромистого серебра) не увеличивается, что видно из приведенной на рис. 2 равновесной изотермы адсорбции.

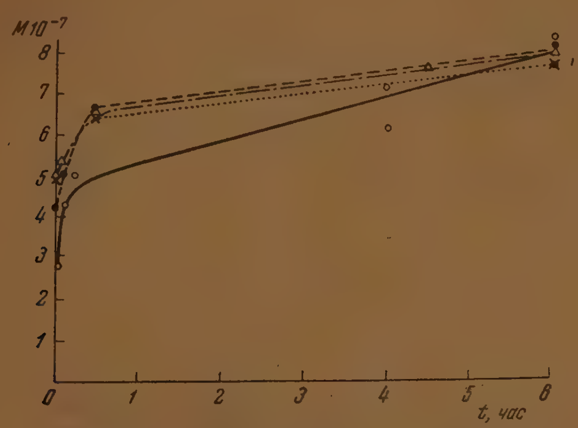


Рис. 1. Кривые адсорбции вещества на 1 г бромистого серебра при различной продолжительности взбалтывания и различной концентрации раствора; ○ — 0,01%, ● — 0,02%, △ — 0,1%; × — 1,0%

Для исследования влияния температуры на процесс адсорбции были проведены опыты при температуре 18°, а также при температурах, отклоняющихся от указанной в ту и другую сторону. Адсорбция проводилась из водных 0,1% растворов веществ в течение 6 час. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что изменение температурных условий не оказывает заметного влияния на протекание процесса адсорбции.

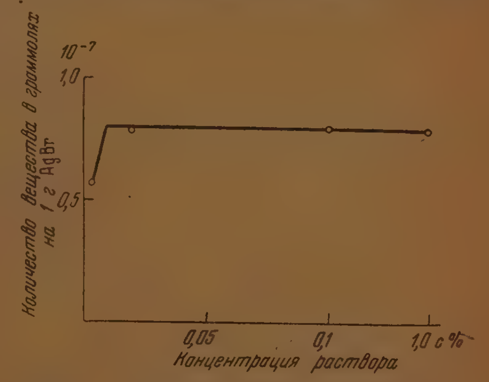


Рис. 2. Количество вещества, необратимо адсорбированного на бромистом серебре из растворов различной концентрации при 18°

Для выяснения влияния pH на адсорбцию производных пиразолона бромистым серебром растворы адсорбтива применялись с различной величиной pH, а именно: 6,8; 7,6; 8,6; 9,6; 10,6. Растворы с более низкими значениями pH исследовать не удалось, так как создание более кислой среды вызывало сначала помутнение раствора, а затем явную седиментацию вещества. Результаты определения после 6 час. соприкосновения галогенида серебра с раствором приведены в табл. 3.

Полученные результаты ясно показывают, что понижение концентрации водородных ионов ведет к уменьшению адсорбции производных пиразолона поверхностью бромистого серебра.

Все описанные выше опыты по изучению процесса адсорбции производных пиразолона бромистым серебром были проведены с осадком, получен-

ным при избытке в растворе ионов брома, следовательно, имеющим отрицательно заряженную поверхность. Так как для адсорбции характер заряда поверхности адсорбента является очень важным фактором, представляло интерес проведение опытов адсорбции положительно заряженным бромистым серебром.

Таблица 2

Температура раствора, градусы	Количество молей вещества, адсорбированного 1 г бромистого серебра при продолжительности перемешивания	
	15 мин.	6 час.
2—3	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$	$7{,}7 \cdot 10^{-7}$
18	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$
40	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$

Для этих опытов бромистое серебро готовилось осаждением 1 *N* раствора азотнокислого серебра нагретым до 85° 1*N* раствором бромистого калия при таком соотношении объемов растворов, при котором оставался избыток азотнокислого серебра в 10% мол. Осажденные в таких условиях кристаллы бромистого серебра имели на своей поверхности адсорбированные ионы серебра; поэтому поверхность таких кристаллов являлась положительно заряженной. Приготовленное бромистое серебро имело идентичную первому препарату кривую распределения кристаллов по величине и, следовательно, одинаковую удельную поверхность. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 3

Величина pH	Количество вещества, адсорбированного 1 г бромистого серебра, в молях
6,8	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$
7,6	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$
8,6	$5{,}5 \cdot 10^{-7}$
9,6	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$
10,6	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$

Исследованные производные пиразолона, имеющие в составе молекул сульфогруппы или карбоксильные группы, реагируют с ионами серебра с образованием аморфного по виду осадка. Повидимому, большая адсорбция исследуемых веществ на бромистом серебре, поверхность которого заряжена положительно, происходит за счет образования серебряной соли производных пиразолона, содержащих кислотные группы.

Таблица 4

Бромистое серебро, продолжительность перемешивания		Количество вещества, адсорбированного 1 г бромистого серебра, в молях
А. Положительно заряженное	6 мин.	$27{,}0 \cdot 10^{-7}$
	2 час.	$28{,}3 \cdot 10^{-7}$
	6 час.	$29{,}0 \cdot 10^{-7}$
Б. Отрицательно заряженное	6 час.	$7{,}8 \cdot 10^{-7}$

С целью выяснения зависимости величины адсорбции производных пиразолона на отрицательно заряженном бромистом серебре от особенностей строения их молекул были проведены опыты определения адсорбции следующих производных пиразолона:

1-(3′-хлорфенил)-3-метилпиразолон (5)

1-(3′-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолон (5)

1-(3′-сульфо-4′-хлорфенил)-3-гептадецилпиразолон (5)

1-(3′,5′-дисульфофенил)-3-гептадецилпиразолон (5)

1-(3′,5′-дикарбоксифенил)-3-гептадецилпиразолон (5)

Полученные результаты определения адсорбции указанных веществ приведены в табл. 5.

Как видно из полученных результатов, два производных пиразолона, содержащих одну сульфогруппу в 3′-положении фенильного остатка, адсорбируются необратимо в одинаковых количествах, что касается производных пиразолона, содержащих в фенильном остатке две сульфогруппы или карбоксигруппы, то эти вещества, повидимому, обладают склонностью к десорбции при промывке вследствие повышенной растворимости.

Для выяснения характера адсорбции производных пиразолона на поверхности бромистого серебра был проведен приближенный расчет плотности упаковки молекул некоторых исследованных веществ. По данным межатомных расстояний и величин ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, а также величин углов между связями были вычислены площади, занимаемые одной молекулой при расположении молекул на поверхности бромистого серебра, плоскостью пиразолонового кольца, а также при расположении молекул ребром на грани кристалла. Проведенный ориентировочный расчет для 1-(3′-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолона(5) показывает, что на поверхности 1 г бромистого серебра, равной $1{,}35 \cdot 10^3$ см^2, при ориентировке молекул плоскостью пиразолонового кольца параллельно поверхности адсорбента мономолекулярным слоем может уместиться $7{,}5 \cdot 10^{-7}$ моля. Экспериментально полученный результат определения адсорбции этого вещества дает $8{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля.

Расчет адсорбции мономолекулярным слоем для 1-(4'-хлор-3'-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолона(5) при условии плоскостной ориентировки пиразолоновым кольцом на грани кристалла дает $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ моля, в то время как экспериментально определенное составляет $8{,}2 \cdot 10^{-7}$ моля.

Аналогичный расчет для 1-(3'-хлорфенил)-3-метилпиразолона(5) показывает, что мономолекулярным слоем на поверхности 1 г бромистого серебра может поместиться $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля. Величина адсорбции, найденная опытным путем для этого вещества, составляет $4{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля.

Таблица 5

Вещество	Количество вещества, адсорбированного 1 г бромистого серебра, в молях
1-(3'-хлорфенил)-3-метилпиразолон (5)	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$
1-(3'-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолон (5)	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$
1-(3'-сульфо-4'-хлорфенил)-3-гептадецилпиразолон (5)	$8{,}2 \cdot 10^{-7}$
1-(3',5'-дисульфофенил)-3-гептадецилпиразолон (5)	Следы
1-(3',5'-дикарбокси)-3-гептадецилпиразолон (5)	»

Выше было указано, что экспериментально определенная величина адсорбции одного из производных пиразолона на бромистом серебре с положительно заряженной поверхностью составляет $29{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля. Можно предположить, что в этих условиях или вещество адсорбируется полимолекулярно, или адсорбция его носит иной характер, нежели в случае отрицательно заряженного бромистого серебра. Исходя из того, что часть поверхности, приходящаяся на один ион серебра, на грани положительно заряженного бромистого серебра, равна 14,34 Å^2, можно считать, что на поверхности 1 г препарата бромистого серебра, равной $2{,}14 \cdot 10^3$ см^2, находится $1{,}49 \cdot 10^{18}$ ионов серебра. Экспериментально определенное адсорбированное количество вещества, равное $29{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля, соответствует $1{,}74 \cdot 10^{18}$ молекул.

Наиболее вероятной ориентацией молекул исследованных веществ производных пиразолона на кристаллах бромистого серебра является адсорбция плоскостью пиразолонового кольца при расположении двойной связи $>C = N$ — у иона брома, а для положительно заряженного бромистого серебра адсорбция сульфогруппы у иона серебра.

Таким образом, сравнивая экспериментальные результаты определения адсорбции с теоретически вычисленными величинами, можно сделать вывод, что в исследуемых условиях указанные производные пиразолона адсорбируются на поверхности бромистого серебра мономолекулярным слоем и адсорбция этих веществ носит характер хемосорбции.

Выводы

1. Исследован характер физико-химического взаимодействия недиффундирующих компонент цветного проявления производных пиразолона с галогеносеребряными микрокристаллами фотографической эмульсии.

2. Установлено, что исследованные вещества на бромистом серебре адсорбируются с большой скоростью необратимо и температура не оказывает заметного влияния на процесс адсорбции, но понижение концентрации водородных ионов ведет к уменьшению адсорбции.

3. Бромистое серебро с положительно заряженной поверхностью микрокристаллов адсорбирует значительно большее количество производных пиразолона по сравнению с отрицательно заряженным препаратом.

4. Проведен приближенный расчет плотности упаковки молекул при адсорбции производных пиразолона, показывающий, что эти вещества адсорбируются мономолекулярным слоем.

Всесоюзный кинофотоинститут
Москва

Поступила
5. IV. 1952

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИОДОФОРМА

Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков

Целью настоящей работы являлось по возможности более точное определение межмолекулярных расстояний и конфигурации молекулы в кристалле иодоформа *.

Экспериментальная часть

Все рентгенографическое исследование было проведено нами на медном излучении. Параметры элементарной ячейки были определены измерением на ионизационном рентгеноспектрографе и по рентгенограммам камеры фотографирования обратной решетки (КФОР НИИФ МГУ). Основные константы кристаллов таковы:

$$a = 6{,}83 \pm 0{,}02 \text{Å}, \quad V = 305 \pm 3 \text{Å}^3, \quad \rho_{\text{изм}} = 4{,}01 \text{ г/см}^3,$$

$$c = 7{,}53 \pm 0{,}02 \text{Å}, \quad Z = 2\ (1{,}92), \quad \rho_{\text{выч}} = 4{,}26 \text{ г/см}^3,$$

$$c/a = 1{,}102, \quad \mu_{\text{выч}} = 1230 \text{ см}^{-1}\ (\text{Cu}-K_\alpha).$$

Симметрия рентгенограмм КФОР однозначно определяет принадлежность кристалла к лауевскому классу $6/m$.

Систематические погашения отражений типа $00l$ при $l \neq 2n$ указывают в этом случае на две возможные пространственные группы $C6_3\ (C_6^6)$ или $C6_3/m\ (C_{6h}^2)$.

В пространственной группе $C6_3$ оба двукратных положения $2(a)$ и $2(b)$ обладают симметрией 3, в пространственной группе $C6_3/m$ двукратных положений 4. Симметрия трех из них $\bar{6}$, симметрия четвертого — $\bar{3}$. Тетраэдрическая молекула CHJ_3, обладающая симметрией 3, не может занимать ни одного из двукратных положений пространственной группы $C6_3/m$. Поэтому единственной возможной пространственной группой в рассматриваемом случае является $C6_3$ (рис. 1). Молекулы CHJ_3 в кристалле имеют симметрию 3 и занимают положения:

$$2(b): {}^2/_3,\ {}^1/_3,\ z;\ {}^1/_3,\ {}^2/_3,\ z + {}^1/_2.$$

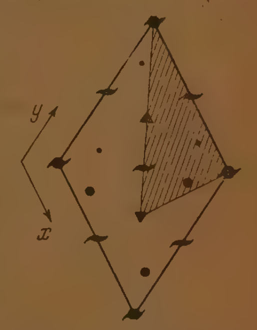


Рис. 1. Пространственная группа $C6_3$. Заштрихована симметрически независимая область ячейки. ● — $z = 0$; · — $z = 0{,}5$

Интенсивности отражений были определены по двум сериям рентгенограмм КФОР, снятых соответственно при вращении кристалла вокруг оси c и вокруг оси b (рентгенограммы, содержащие отражения типа $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$ и $h0l$, $h1l$ и $h2l$). Приведение интенсивностей отражений разных рентгенограмм к одному масштабу производилось при помощи «переходных пятен», т. е. отражений присутствующих одновременно на двух рентгенограммах, снятых при вращении вокруг разных осей.

* Прежними рентгеновскими исследованиями иодоформа [1,2] были установлены размеры элементарной ячейки, пространственная группа и приближенные значения координат атомов иода (метод проб). Эти старые данные в общем совпадают с нашими результатами. Электронографией паров [3] были определены валентный угол J — C — J (113°) и длина связи C — J (2,12 Å).

Измерение интенсивностей производилось при помощи шкалы почернений (точность около 30%).

Из факторов интенсивности учитывался только угловой. Влияние поглощения было сведено к возможному минимуму съемкой только самых мелких кристаллов.

Определение координат атомов иода

Атомы иода находятся в общем положении 6 (с): x, y, z; $-y, x-y, z$; $y-x, -x, z$; $-x, -y, z+{}^1/_2$; $y, y-x, z+{}^1/_2$; $x-y, x, z+{}^1/_2$.

Начало отсчета в направлении оси c может быть выбрано произвольно (мы приняли $z_J = 0$). Поэтому определение положения атомов иода сводится к нахождению координат x_J и y_J.

По измеренным значениям структурных факторов был построен двумерный ряд межатомных векторов в плоскости ab (F^2_{hk0}-ряд):

$$P(xy0) = \sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0} F^2_{hk0} \cos 2\pi (hx + ky). \qquad (1)$$

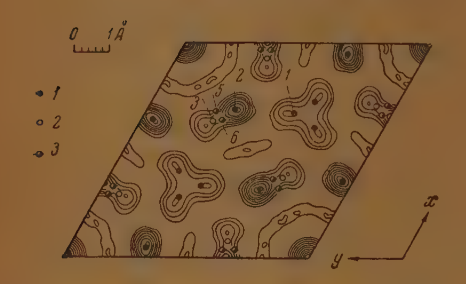


Рис. 2. Диаграмма опытного F^2_{hk0}-ряда: Нумерация максимумов дана в соответствии с табл. 1. *1* — $2Z^2_J$; *2* — Z^2_J; *3* — $Z_J Z_C$

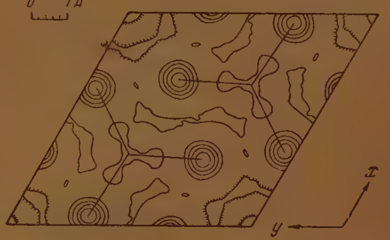


Рис. 3. Диаграмма опытного F_{hk0}-ряда. Линии равной электронной плотности проведены через 10 эл./Å². Первая линия соответствует 10 эл./Å²

Общее число независимых членов этого ряда равно 21, из них отличных от нуля 19. Ряд описывается плоской группой C^1_6. Положения, веса и число симметрически независимых максимумов указаны в табл. 1. Построенный F^2_{hk0}-ряд (рис. 2) отчетливо выявил все максимумы, соответствующие межатомным векторам J — J, однако он не является вполне совершенным. В нашем случае (табл. 1) имеются две группы максимумов (1 и 2) веса $2Z^2_J$. Теоретически равные по высоте максимумы этих типов в действительности отличаются друг от друга вдвое (соответственно 128 и 64 в произвольных единицах). Высота максимумов типа 3 с теоретическим весом Z^2_J составляет 57. Максимумов, соответствующих межатомным векторам С — J, ряд не выявил.

Координаты x_J и y_J были определены по максимумам типа 2: $x_J = 0{,}36$; $y_J = 0{,}05$. Для уточнения найденных значений x_J и y_J был построен двумерный ряд электронной плотности в плоскости ab (F_{hk0}-ряд):

$$\sigma(xy0) = \frac{4}{S} \sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0} F_{hk0} \cos 2\pi (hx + ky). \qquad (2)$$

Этот ряд строился по опытным значениям F_{hk0} и содержал 21 независимый член. Изображение ряда дано на рис. 3. Максимумы, соответствующие атомам иода, выявлены вполне четко. У осей 3, т. е. в положениях атомов углерода, имеются сгущения электронной плотности до

12 эл./Å², которые, однако, вряд ли обусловлены рассеянием атомами углерода, а, скорее, являются ложным эффектом. Высота максимумов, соответствующих атомам иода, равна 50 эл./Å².

Для точного определения координат максимумов функция $\sigma(xy0)$ близ максимума аппроксимировалась квадратичной параболой. Интерполяция проводилась не только вдоль линий, параллельных осям ячейки, но и вдоль диагональных направлений. Нахождение среднего значения производилось геометрическим сложением результатов отдельных пар интерполяций, как показано на рис. 4. Координаты атома иода из этого ряда: $x_J = 0{,}355$, $y_J = 0{,}042$.

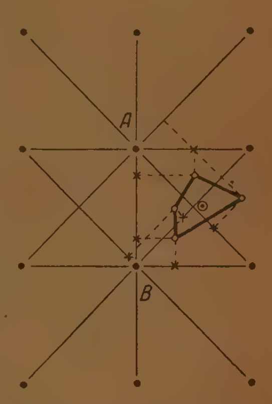


Рис. 4. Интерполяция при аппроксимации параболой. Проведены линии, вдоль которых производится интерполяция. ● — центры клеток, × — результаты отдельных интерполирований, ○ — геометрические суммы результатов пары интерполирований, ⊙ — окончательный результат

Для выяснения влияния обрыва на положение максимума ряда было проведено построение теоретического F_{hk0}-ряда с тем же числом членов, что и у опытного, но с вычисленными значениями F_{hk0}. Расчет структурных амплитуд проводился с учетом атома углерода. В качестве f-кривой для углерода была взята опытная кривая (хорошо соответствующая табличной кривой с введением температурного фактора с $B = 4{,}0$ Å²), а для иода — табличная кривая с введением температурной поправки $e^{-B(\sin\vartheta/\lambda)^2}$ с $B = 2{,}5$Å².

Изображение теоретического F_{hk0}-ряда дано на рис. 5. Высота максимумов, соответствующих атомам иода, составляет 51 эл./Å². Координаты атома иода из этого ряда: $x_J = 0{,}354$, $y_J = 0{,}040$.

Поскольку число членов теоретического ряда совпадает с числом членов опытного, влияние обрыва в обоих случаях можно считать одинаковым. В таком случае исправленные на обрыв значения координат таковы: $x_J = 0{,}356$, $y_J = 0{,}044$.

Поправка на обрыв производится по обычной схеме [4]:

$$x_{\text{испр}} = x_{\text{оп}} - \Delta, \quad \text{где} \quad \Delta = x_{\text{теор}} - x_{\text{оп}}.$$

Определение положения атома углерода

Атомы углерода занимают положение 2 (b): $^2/_3$, $^1/_3$, z, и $^1/_3$, $^2/_3$, $z + {}^1/_2$. Таким образом, необходимо определить лишь один параметр z_C.

С этой целью мы обратились к построению линейного сечения (x_0, y_0, z) трехмерного ряда межатомных векторов (F^2_{hkl}-ряд), проходящего через максимум, соответствующий внутримолекулярному межатомному вектору C — J (5 в табл. 1 и на рис. 2) с координатами $x_0 = x_C - x_J = 0{,}311$, $y_0 = y_C - y_J = 0{,}289$ и $z = z_C$ (рис. 2). Подсчет сечения F^2_{hkl}-ряда производится по формуле:

$$P(x_0, y_0, z) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \cos 2\pi lz,$$

где

$$A_l = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} F^2_{hkl} \cos 2\pi (hx_0 + ky_0) \text{ и } l = 0, 1 \ldots, 8. \qquad (3)$$

Число отличных от нуля независимых членов ряда равно 143.

В данном случае F^2_{hkl}-ряд относится к пространственной группе $C6/m$ (C^1_{6h}) и описывается следующей таблицей.

Таблица 1

№ п/п	Межатомный вектор	Положение максимума	Вес максимума	Координаты максимума	Симметрия положения
1	J—J внутримолекулярный . .	6 (j)	$2\,Z^2_J$	$x_J + y_J, 2y_J - x_J, 0$	m
2	J—J межмолекулярный . . .	6 (k)	$2\,Z^2_J$	$x_J, y_J, {}^1/_2$	m
3	J—J межмолекулярный . . .	6 (k)	Z^2_J	$2x_J, 2y_J, {}^1/_2$	m
4	C—C межмолекулярный . . .	2 (d)	Z^2_C	${}^2/_3, {}^1/_3, {}^1/_2$	$\overline{6}$
5	C—J внутримолекулярный . .	12 (l)	$Z_J\,Z_C$	${}^2/_3 - x_J, {}^1/_3 - y_J z_C$	1
6	C—J межмолекулярный . . .	12 (l)	$Z_J\,Z_C$	${}^1/_3 - x_J, {}^2/_3 - y_J,$ ${}^1/_2 + z_C$	1

Построенное сечение представлено на рис. 6. Кроме максимума A, соответствующего межатомному вектору С — J, сечение выявило высокий максимум B при $z = {}^1/_2$. Этот максимум соответствует межатомным векторам J — J, у которых координаты x и y близки к x_0 и y_0 (2 и 3 в табл. 1). Максимум C является ложным. Координата z_C из этого ряда: $z_C = 0{,}099$.

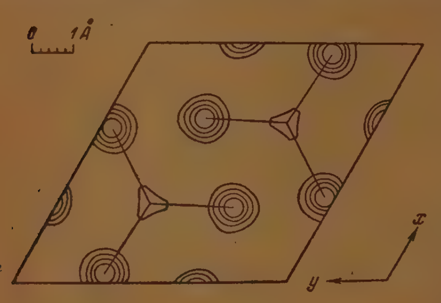


Рис. 5. Диаграмма теоретического F_{hk0}-ряда. Линии равной электронной плотности проведены так же, как на рис. 3

С целью проверки результатов F^2_{hkl}-ряда нами было построено сечение трехмерного ряда электронной плотности осью 3 $[{}^2/_3, {}^1/_3, z]$. При расчете первого приближения указанного сечения фазы структурных амплитуд были определены без учета атомов углерода. Если не учитывать атомов углерода, симметрия кристалла повышается до центросимметричной пространственной группы C_3/m $6(C^2_{6h})$, а подсчет фаз сводится к определению знаков. Атомы иода располагаются в плоскостях симметрии $z = {}^1/_4$ и $z = {}^3/_4$. Таким образом, $A_C = B_C = B_J = 0$ и выражение для структурной амплитуды

$$F = \sum f_J A + i \sum f_J B,$$

где

$$A = 2 \cos 2\pi (lz - l/4) [\cos 2\pi (hx + ky + l/4) + \cos 2\pi (kx + iy + l/4) + \cos 2\pi (ix + hy + l/4)]$$

и

$$B = 2 \sin 2\pi (lz - l/4) [\cos 2\pi (hx + ky + l/4) + \cos 2\pi (kx + iy + l/4) + \cos 2\pi (ix + hy + l/4)]$$

приобретает вид:

$$F_{hkl} = 2f_J [\cos 2\pi (hx_J + ky_J + l/4) + \cos 2\pi (kx_J + iy_J + l/4) + \cos 2\pi (ix_J + hy_J + l/4)]. \quad (4)$$

Сечение указанного центросимметрического ряда

$$\rho\,[{}^2/_3,\ {}^1/_3,\ z] = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \cos 2\pi\, lz - \sum_{l=1}^{\infty} B_l \sin 2\pi\, lz, \tag{5}$$

где

$$A_l = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} F_{hkl} \cos 2\pi\, ({}^2/_3 h + {}^1/_3 k)$$

и

$$B_l = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} F_{hkl} \sin 2\pi\, ({}^2/_3 h + {}^1/_3 k),$$

было построено по 143 значащим коэффициентам. Поскольку в данном случае всякое сечение $\rho(z)$ обладает плоскостями симметрии при $z = {}^1/_4$ и $z = {}^3/_4$, любой атом и в том числе атом углерода, не расположенный в плоскости симметрии, дает два максимума. Результаты расчета иллюстрируются рис. 7.

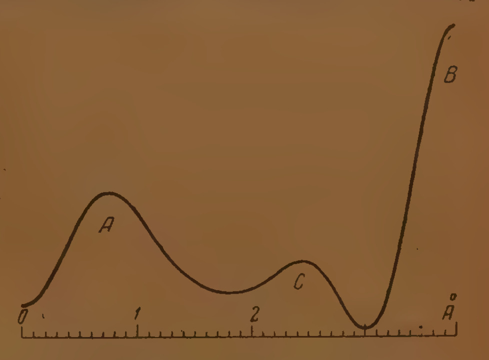


Рис. 6. Сечение F^2_{hkl}-ряда. A — максимум $Z_J Z_C$; B — максимум Z^2_J с $Z = {}^1/_2$; C — побочный максимум. Дано распределение в интервале $Z = 0 - c/2$

Кроме более высоких истинных максимумов A и A' выявились сравнимые с ними по высоте побочные максимумы B и B'. Для определения координаты z_C можно привлечь любой из двух основных максимумов, связанных плоскостью симметрии. Указанная двузначность решения вполне естественна, так как выбор положительного направления по оси C произволен. Для дальнейшего расчета мы воспользовались максимумом A. Если принять $z_J = 0$, то $z_C = 0{,}099$, что тождественно результату F^2_{hkl}-ряда. Поскольку результаты сечений F^2_{hkl} и F_{hkl}-рядов совпадают, можно было предполагать, что построение последующих приближений

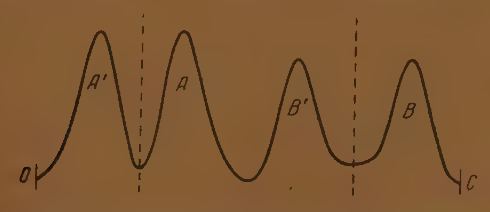


Рис. 7. Сечение трехмерного ряда электронной плотности осью $3[{}^2/_3,\ {}^1/_3,\ z]$. Фазы определены без учета углерода. A и A' — истинные, B и B' — побочные максимумы

F_{hkl}-ряда не внесет существенных изменений в значение z_C. Однако эти приближения должны сделать ряд более совершенным в смысле измене-

ния соотношения высот истинного и побочного максимумов. Следующее второе приближение должно производиться с учетом углерода, т. е. оно требует определения фаз, поскольку мы возвращаемся при этом к истинной нецентросимметричной пространственной группе.

При построении подобных нецентросимметричных рядов представляет интерес выяснение следующих вопросов:

1. Быстрота сходимости к окончательному результату, т. е. выяснение числа необходимых приближений.

2. Определение достигаемой точности. Степень совпадения результатов подобных рядов с результатами F^2_{hkl}-ряда и теоретического F_{hkl}-ряда, построенного по вычисленным значениям структурных амплитуд.

3. Форма истинных максимумов и их высота, наличие побочных максимумов и т. д.

Для определения фаз δ_{hkl} структурных амплитуд мы воспользовались формулой

$$\operatorname{ctg}\delta_{hkl} = \frac{\cos\delta_{hkl}}{\sin\delta_{hkl}} = \sum_j A_j \Big/ \sum_j B_j. \tag{6}$$

Если положить $z_J = {}^1/_4$, то эта формула для нашего случая приобретает вид:

$$\operatorname{ctg}\delta_{hkl} = \frac{f_J}{f_C}\frac{A_J}{B_C} + \operatorname{ctg} 2\pi\,(lz_C - l/4); \tag{7}$$

здесь

$$A_J = \cos 2\pi\,(hx_J + ky_J + l/4) + \cos 2\pi\,(kx_J + iy_J + l/4) + \cos 2\pi\,(ix_J + hy_J + l/4)$$

и

$$B_C = \sin 2\pi\,(lz_C - l/4)\cos 2\pi\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{4}\right).$$

При расчете были взяты те же атомные кривые f_J и f_C, что и прежде.

Наиболее заметные отклонения фаз δ_{hkl} от 0° и 180° характерны для самых слабых отражений. Это обстоятельство аналогично наблюдаемому в случае центросимметричных структур, где при последовательных приближениях меняют знак главным образом незначительные по величине структурные амплитуды.

Максимальные отличия фаз от 0° или 180°, как правило, не превышают 10°. Такой результат не является неожиданным, так как роль углерода в рассеянии весьма незначительна.

Формула сечения нецентросимметричного ряда имеет вид:

$$\begin{aligned}
\rho\,[{}^2/_3, {}^1/_3, z] = {} & \frac{4}{V}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=0}\sum_{l=0}|F_{hkl}|\cos 2\pi\left(\frac{2h}{3}+\frac{k}{3}\right)\cos 2\pi lz\cos 2\pi\delta_{hkl} - \\
& - \frac{4}{V}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=0}\sum_{l=0}|F_{hkl}|\cos 2\pi\left(\frac{2h}{3}+\frac{k}{3}\right)\sin 2\pi lz\sin 2\pi\delta_{hkl} - \\
& - \frac{4}{V}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=0}\sum_{l=0}|F_{hkl}|\sin 2\pi\left(\frac{2h}{3}+\frac{k}{3}\right)\sin 2\pi lz\cos 2\pi\delta_{hkl} - \\
& - \frac{4}{V}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=0}\sum_{l=0}|F_{hkl}|\sin 2\pi\left(\frac{2h}{3}+\frac{k}{3}\right)\cos 2\pi lz\sin 2\pi\delta_{hkl}.
\end{aligned} \tag{8}$$

Первая и вторая суммы равны нулю при $l \neq 2n$, а третья и четвертая — при $l = 2n$.

Результаты построения ряда изображены на рис. 8.

Из двух максимумов, соответствовавших в первом приближении атому углерода, один A' очень сильно понизился, а другой — A (координата которого принималась при расчете фаз за z_C) увеличился за счет первого приблизительно вдвое. Равенство высот побочных максимумов B и B' нарушено, так как связывавшая их плоскость симметрии исчезла. Однако, по сравнению с первым приближением, высоты побочных максимумов изменились не очень сильно. Этого и следовало ожидать, так как, строго говоря, учет углерода не должен влиять на побочные максимумы, обусловленные обрывом ряда. Координата атома углерода из этого ряда: $z_C = 0{,}097$ (принимая $z_J = 0$). Различие значений z_C, полученных в первом и втором приближениях, настолько несущественно, что расчет третьего приближения не имел смысла.

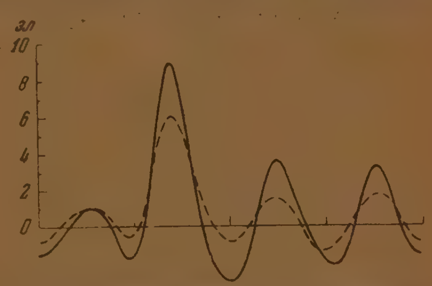


Рис. 8. Сечение опытного и теоретического F_{hkl}-рядов $\rho[^2/_3, {}^1/_3, z]$. Сплошная линия— экспериментальный ряд; пунктир — теоретический

Чтобы получить представление о точности достигнутого результата и оценить влияние обрыва, нами было построено то же самое нецентросимметричное сечение по вычисленным значениям структурных амплитуд (теоретический F_{hkl}-ряд). Значения F_{hkl} рассчитывались по заключительным значениям координат $x_J = 0{,}356$; $y_J = 0{,}044$; $z_C = 0{,}097$. Для иода была взята табличная f-кривая с введением температурной поправки $B = 2{,}5\text{Å}^2$, а для углерода — опытная f-кривая. Однако, желая улучшить сходимость ряда, мы ввели в рассчитанные значения F_{hkl} дополнительную температурную поправку с $B = 1{,}5\text{Å}^2$.

Сечение теоретического ряда иллюстрируется рис. 8 (пунктирная кривая). Оно является столь же совершенным, как и сечение опытного ряда, однако кривая оказывается значительно «сглаженной». Бóльшая «размазанность» электронной плотности несомненно является следствием введения дополнительной температурной поправки (с $B = 1{,}5\text{Å}^2$), искусственно усиливающей тепловые колебания. Интересно отметить, что координаты побочных максимумов заметно изменились, в то время как координата основного осталась практически прежней.

Координата атома углерода из этого ряда (принимая $z_J = 0$) $z_C = 0{,}098$, что практически совпадает с результатом опытного ряда. Окончательное значение после введения «поправки на обрыв» таково: $z_C = 0{,}096$. Точное определение координат максимумов в сечениях трехмерных F_{hkl}-рядов производилось путем дифференцирования сумм, представляющих собой одномерный ряд:

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)_{z\,\text{макс}} = -\sum_l lA_l \sin 2\pi lz - \sum_l lB_l \cos 2\pi lz = 0. \qquad (l = 0, 1, \ldots, 8). \tag{9}$$

Точность полученных результатов

Вероятные ошибки в определении положения атомов J и C были рассчитаны по формулам А. И. Китайгородского [5]. Согласно этим формулам, ошибка в определении положения максимумов (а также электронной плотности) зависит от относительной ошибки в измерении структурных

амплитуд и обрыва ряда, характеризуемого значением $s_{обр.} = \frac{4\pi \sin \vartheta_{макс}}{\lambda}$, которое в нашем случае равно 6,5. За ошибку в измерении амплитуд мы приняли величину $b = \frac{\Sigma |F_{изм} - F_{выч}|}{\Sigma |F_{выч}|}$, которая составляет для отражений типа $hk0$ 0,56 и для отражений типа hkl 0,32. Необходимое для расчета значение α (параметр, определяющий форму f-кривой, если последняя представлена в виде $f = ke^{-\alpha s}$) было найдено подбором с использованием всех значений $F_{изм}$. Оказалось, что $\alpha = 0,25$.

Следует отметить, что формулы А. И. Китайгородского относятся к атомам, обладающим тремя степенями свободы. Поэтому в нашем случае, когда у атома углерода фиксированы две, а у атома иода одна координата, вероятная ошибка

$$\Delta r = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2}$$

уменьшается соответственно в $\sqrt{3}$ и $\sqrt{2}$ раз. Если учесть это обстоятельство, то при указанных выше значениях b и $s_{обр}$ ошибка для атома иода составляет $\Delta r_J = \pm 0,02$ Å, а для атома углерода $\Delta r_C = \pm 0,05$ Å. Таким образом, точность определения расстояний J———J равна 0,03 Å, точность определения длины связи C — J и валентного угла J — C — J составляет соответственно $\pm 0,06$ Å и $\pm 5°$. При расчете значений F_{hkl} мы учитывали сначала только атомы иода (поскольку доля, вносимая углеродом в рассеяние, незначительна).

Для нахождения структурных амплитуд F_{hkl} всех учтенных отражений были использованы координаты x_J и y_J, найденные построением двумерных рядов (z_J — произвольно) и табличная f-кривая с введением различных тепловых факторов ($B = 2,3$; 2,5 и 2,7 Å^2).

Приведение значений $F_{изм}$ к абсолютной шкале производилось методом наименьших квадратов минимализацией суммы $\Sigma (kF_{изм} - F_{выч})^2$. Коэффициент перевода $F_{изм}$ в абсолютные единицы $k = \frac{\Sigma F_{изм} F_{выч}}{\Sigma F^2_{изм}}$ находится приравниванием нулю производной вышеуказанной суммы по k. Наилучшее совпадение $F_{изм}$ и $F_{выч}$ дало введение теплового фактора с $B = 2,5$ Å^2.

Окончательные значение $F_{выч}$ были рассчитаны с учетом углерода; для него была принята опытная f-кривая (близкая к табличной с введением теплового фактора с $B = 4$Å^2) и значение z_C, исправленное на обрыв.

По формулам, предложенным А. И. Китайгородским [5], были подсчитаны также вероятные ошибки $\Delta\rho$ и $\Delta\sigma$ в определении электронной плотности: для трехмерного случая $\Delta\rho = 3-4$ эл. / Å^3 и для двумерного случая $\Delta\sigma = 5-6$ эл. / Å^2.

Таким образом, вероятная ошибка составляет не более 40% высоты максимума трехмерного ряда, соответствующего атому углерода.

Описание структуры

Результаты определения координат атомов показывают, что молекула иодоформа имеет правильную тетраэдрическую форму: валентные углы J — C — J равны 109° $\pm 5°$. Длина связи C — J составляет $2,18 \pm 0,06$Å, т. е. на 0,06Å выше результата электронографического исследования паров иодоформа [3]. Внутримолекулярное расстояние J———J равно 3,56 Å.

Рис. 9 показывает упаковку молекул в слое ab*. В верхнем левом углу показана также одна молекула следующего слоя, выводимого из данного осью 2_1 или, что то же самое, осью 6_3.

Кратчайшим расстоянием J———J в слое является расстояние между атомами, связанными осью 6_3 (*1* и *1'* на рис. 9). Оно равно 3,98 Å. Другое расстояние J———J между атомами, связанными осью 3, составляет 4,34 Å. Таким образом, каждый из атомов иода рассматриваемой молекулы касается двух атомов иода двух соседних молекул, выводимых осью 6_3, так что молекулярная координация в слое равна 6. Другие касания в слое отсутствуют.

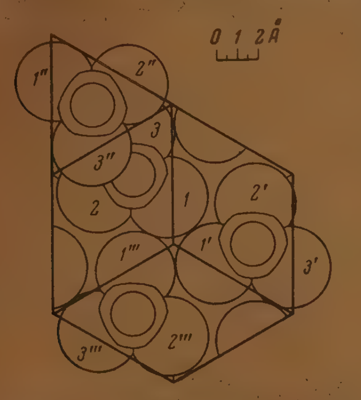


Рис. 9. Упаковка молекул в слое ab

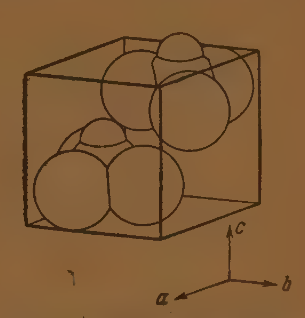


Рис. 10. Структура иодоформа

Кратчайшие расстояния J———J между молекулами разных слоев, перпендикулярных оси c, составляют 4,41 Å (связь осью 6_3) и 4,43 Å (связь осью 2_1), т. е. они значительно больше табличного значения $2R_J = 4{,}00$ Å.

Между молекулами разных слоев имеются только касания J———H (рис. 10). Действительно, если принять обычное значение длины связи C—H 1,08 Å, то расстояние J———H оказывается равным 3,18 Å, т. е. практически совпадает с суммой межмолекулярных радиусов

$$R_J + R_H = 2{,}00 + 1{,}17 = 3{,}17 \text{ Å}.$$

Каждый атом иода участвует в одном касании J———H, каждый атом водорода — в трех. Следовательно, молекулярное координационное число в пространстве равно 12.

Молекула иодоформа отличается значительными пространственными затруднениями. Действительно, $2R_J = 4{,}00$ Å, а внутримолекулярное расстояние J———J составляет только 3,56 Å. Тем не менее валентные углы J—C—J сохраняют свои «нормальные» значения 109°30′. Чтобы выяснить, почему эти пространственные затруднения не приводят к увеличению валентного угла J—C—J и, следовательно, к увеличению внутримолекулярного расстояния J———J, необходимо рассмотреть равновесие внутримолекулярных сил.

Молекула иодоформа сможет сохранить идеальную тетраэдрическую конфигурацию только в том случае, если отталкивание между двумя атомами иода будет равно отталкиванию между атомами иода и водорода, т. е. если будут равны сокращения соответствующих расстояний. Нетрудно видеть, что это условие позволяет найти R_J. Действительно, поскольку реальная молекула имеет тетраэдрическую форму, можно

* На рис. 9 и 10 приняты следующие значения межмолекулярных радиусов: $R_C = 1{,}73$, $R_H = 1{,}17$ и $R_J = 2{,}00$ Å.

написать: $(R_J + 1{,}17) - 2{,}73 = 2R_J - 3{,}56$ (2,73 Å — внутримолекулярное расстояние J———Н). Отсюда находим $R_J = 2{,}00$ Å, что практически совпадает с кратчайшим межмолекулярным расстоянием J———J в данной структуре и с табличным значением R_J.

Это значение R_J должно быть принято за радиус «свободного» атома иода: на расстоянии $2R_J$ должны располагаться (при тех же термодинамических условиях) атомы иода, если их электронные оболочки не деформируются влиянием химической связи, пространственных затруднений и т. д.



Рис. 11. Гипотетическая структура с плотнейшей упаковкой в слое *ab*

Остановимся еще на одной интересной особенности структуры. Как показывает рис. 9, упаковка в слое *ab* не является плотнейшей: у осей *3* имеются пустоты значительного размера, прикрываемые только с одной стороны атомами водорода молекул соседнего слоя. Поворачивая молекулы вокруг осей *3* и сокращая период вдоль оси *a*, мы можем придти к слою *ab* с плотнейшей упаковкой (рис. 11). Однако в такой структуре расстояние между осями *3*, а следовательно, и горизонтальная (*ab*) проекция межмолекулярного вектора J———Н станут меньше. Поэтому для сохранения равенства расстояния J———Н сумме межмолекулярных радиусов необходимо увеличить период *c*, т. е. раздвинуть слои. Сопоставим параметры ячеек этой гипотетической и реальной структур.

	Реальная структура	Гипотетическая структура
a (Å)	6,83	6,67
c (Å)	7,53	7,96
V (Å³)	303	307

Таким образом, объемы ячеек практически совпадают. Следовательно, уплотнение в слое *ab* не приводит к повышению плотности упаковки, так как большая плотность в слое компенсируется разрыхлением между слоями. Можно предполагать, что реальная структура, тождественная гипотетической по плотности упаковки, энергетически более выгодна, так как плотность упаковки является более равномерной.

Выводы

1. Проведено полное рентгенографическое исследование кристаллической структуры иодоформа (CHJ_3). Координаты атомов иода найдены по двумерному ряду электронной плотности, координата *z* атома углерода определена построением сечений трехмерных рядов.

2. Дано описание структуры и рассмотрены пространственные затруднения в молекуле.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
19. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Wood, Proc. Univ. Durham, 7, 168, 1928; см. Strukturbericht, II, 820.
2. M. Л. Huggins, B. A. Noble, Am. min, 16, 519, 1931; см. Strukturbericht, II, 821.
3. O. Bastiansen, Tidsskr. Kemi Bergv. Met., 6, 1, 1946; Acta Cryst., 3, 375, 1950.
4. A. D. Booth, Proc. Roy. Soc., A 190, 490, 1947.
5. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, ГИТТЛ, М.— Л., 1950, стр. 517—518.

К ВОПРОСУ О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ

А. Я. Кузнецов

В условиях влажной атмосферы, как известно, наблюдается резкое увеличение поверхностной проводимости стекол. Величина электропроводности при этом мало зависит от химического состава стекла и определяется в основном степенью влажности окружающей среды. Как показали измерения, при изменении влажности от 0 до 98% электропроводность для отдельных стекол возрастает на 3—5 порядков (табл. 1) [1]. В свете представлений, развитых И. В. Гребенщиковым, во влажной атмосфере на поверхности стекла протекают реакции гидролиза силикатов. В результате этих реакций возникает пористая, сложная по своему химическому составу кремнеземистая пленка, насыщенная водными растворами продуктов гидролиза стекла. Тонкий слой этих растворов и обуславливает высокую поверхностную проводимость стекол. Кремнеземистая пленка обладает большой адсорбционной способностью. С увеличением влажности атмосферы возрастает количество воды, поглощенной пленкой, и, соответственно, меняется количество и концентрация растворов продуктов гидролиза. Поэтому с изменением влажности наблюдается изменение поверхностной электропроводности стекол. Так как данные кремнеземистые пленки имеют сложный состав и природа растворов, насыщающих их поры, нам неизвестна, целесообразно вначале исследовать поведение пленок, состоящих из чистого кремнезема. Очевидно, что во влажной атмосфере поры таких пленок будут насыщены чистой водой. Подобные пленки различной толщины можно искусственно создать на поверхности стекла. Как показали наши опыты, свойства искусственно нанесенных пленок зависят от химической природы стекла, используемого в качестве подложки. Влага, проникая через поры пленки, взаимодействует с силикатами поверхностного слоя стекла, и пленка насыщается продуктами гидролиза. Для устранения влияния подложки мы воспользовались кварцем.

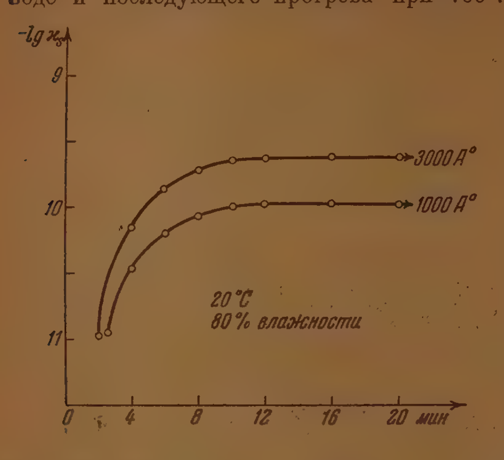
Таблица 1

Зависимость поверхностной электропроводности стекол $\varkappa_s$ ом$^{-1}$ от влажности при 20°

Стекло	Сухая атмосфера	Влажность в %			
		33	50	80	98
Фурко	$3\cdot10^{-13}$	10^{-12}	10^{-11}	$5\cdot10^{-10}$	$4\cdot10^{-9}$
23 сорт	$2\cdot10^{-15}$	$5\cdot10^{-15}$	10^{-13}	10^{-10}	$2\cdot10^{-10}$
46 сорт	10^{-14}	$2\cdot10^{-14}$	$5\cdot10^{-14}$	$5\cdot10^{-11}$	10^{-10}
ЗС-4	$6\cdot10^{-15}$	10^{-15}	10^{-14}	$2\cdot10^{-11}$	$3\cdot10^{-11}$
К-8	$3\cdot10^{-15}$	$4\cdot10^{-14}$	$3\cdot10^{-12}$	$3\cdot10^{-10}$	$7\cdot10^{-10}$
ТК-5	10^{-14}	$3\cdot10^{-13}$	$2\cdot10^{-12}$	$3\cdot10^{-10}$	10^{-9}

Пленки SiO_2 толщиной 1000, 3000 и 5000 Å наносились на поверхность полированных пластинок плавленого кварца; химическим путем образцы с пленками сушились и прогревались до 700° с целью обезвоживания и

полного выгорания органических примесей. Перед нанесением пленок пластинки подвергались очистке путем кипячения в дистиллированной воде и последующего прогрева при 700°. Предварительные измерения показали, что очищенные таким путем образцы кварца без пленок имеют вполне определенные значения поверхностной электропроводности при заданных температурах и влажности (табл. 2). Аналогичные данные были получены и другими авторами для плавленого кварца [2]. Поверхностная электропроводность образцов с пленками SiO_2 в сухой атмосфере 10^{-17} ом$^{-1}$ и близка к значениям поверхностной электропроводности чистого кварца [2], что указывает на отсутствие загрязнений в этих пленках.



Во влажной атмосфере поверхностная электропроводность данных пленок быстро возрастает. После 10-минутной экспозиции ее значения достигают стабильной величины (см. рисунок). При увеличении влажности проводимость растет. Как видно из табл. 3, в интервале 33—98% влажности проводимость пленок повышается в 15—20 раз. Особенно заметное увеличение наблюдается при переходе от 33% влажности к 60%, при дальнейшем изменении влажности проводимость возрастает незначительно. Такая закономерность, повидимому, связана с началом капиллярной конденсации водяных паров в области 60% влажности. По мере увеличения толщины пленок имеет место повышение проводимости (табл. 3), что следует объяснить различными количествами влаги, адсорбируемой в парах пленок разной толщины. Знная толщину пленки d и величину удельной поверхностной электропровод-

Таблица 2

Значения поверхностной электропроводности кварца $\varkappa_s$ ом$^{-1}$

Влажность в %	20° I образец	20° II образец	50° I образец	50° II образец
60	$5\cdot10^{-14}$	$6\cdot10^{-14}$	$8\cdot10^{-14}$	$7\cdot10^{-14}$
80	$5\cdot10^{-13}$	$4\cdot10^{-13}$	$8\cdot10^{-14}$	$7\cdot10^{-14}$
98	$2\cdot10^{-12}$	10^{-12}	$4\cdot10^{-12}$	$3\cdot10^{-12}$

Таблица 3

Значения поверхностной электропроводности $\varkappa_s$ ом$^{-1}$ пленок SiO_2 при 20° и различной влажности

Толщина пленки, Å	Относительная влажность, % 33	60	80	98	ϰ пленки, Ω^{-1} см$^{-1}$	ϰ раствора, Ω^{-1} см$^{-1}$	$\alpha = \frac{\varkappa_v + \varkappa_п}{\varkappa_v}$
1000	$4\cdot10^{-12}$	$4\cdot10^{-11}$	10^{-10}	10^{-10}	10^{-5}	$5\cdot10^{-5}$	10
3000	10^{-11}	$7\cdot10^{-11}$	10^{-10}	$2\cdot10^{-10}$	$7\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-5}$	8
5000	$2\cdot10^{-11}$	10^{-11}	$2\cdot10^{-10}$	$3\cdot10^{-10}$	$6\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-5}$	8

ности $\varkappa_s$, можем определить среднюю удельную электропроводность пленки $\varkappa$ по формуле $\varkappa = \frac{\varkappa_s}{d}$. Значения вычисленной удельной электропроводности даны в табл. 3.

Пленки SiO_2, полученные вышеуказанным способом, согласно данным С. П. Жданова [3], представляют собой пористый скелет, радиусы пор которого составляют 100—150 Å, суммарный объем их равен ~20% от общего объема пленки. Следовательно, во влажной атмосфере пленки можно уподобить мелкопористым диафрагмам, насыщенным водой. Приняв, что пленки состоят из чистого кремнезема, и соответственно скелет представляет собой непроводящее включение, и что в условиях 98% влажности поры пленки полностью заполнены водой, можно найти объем воды и отсюда рассчитать ее удельную электропроводность. Как видно из табл. 3, ее величина в 8—10 раз превышает удельную электропроводность дистиллированной воды. Величину последней принимаем равной $5 \cdot 10^{-6}$ Ω^{-1} см$^{-1}$. Повышение проводимости в этом случае нельзя приписать примесям, так как пленка состоит из чистого кремнезема.

Известно, что во всех случаях, когда раствор находится в порах диафрагмы, имеет место заметное повышение проводимости. Это повышение обусловлено появлением добавочной поверхностной проводимости. Последняя возникает вследствие наличия двойного электрического слоя ионов на границе жидкость — твердое тело и вызвана адсорбционным сгущением ионов у поверхности [4]. Следовательно, проводимость растворов в порах $\varkappa$ слагается из поверхностной проводимости $\varkappa_п$ и объемной проводимости раствора $\varkappa_v$, т. е. $\varkappa = \varkappa_п + \varkappa_v$. Увеличение проводимости $\alpha = \frac{\varkappa_v + \varkappa_п}{\varkappa_v}$ именуется коэффициентом активности диафрагмы [5]. Заметную роль поверхностная проводимость начинает играть, когда радиус пор составляет — 100—150 μ. С уменьшением радиуса пор коэффициент α растет [6]; при капиллярах диаграммы 400—500 Å α достигает значений больше семи [5]. Явление поверхностной проводимости для растворов в диафрагмах получило название эффекта «капиллярной сверхпроводимости» [5].

Приняв удельную электропроводность дистиллированной воды в нашем случае $\varkappa = 5 \cdot 10^{-6}$ Ω^{-1} см$^{-1}$, находим, что величина α для данных пленок колеблется от 8 до 10 (табл. 3). Таким образом, проводимость пленок, насыщенных водой, подвергается воздействию двух факторов. Кремнеземистый скелет в качестве непроводящего включения уменьшает объем воды и понижает проводимость пленки. Поверхностная проводимость, наоборот, вызывает увеличение ее. Последний фактор является доминирующим, поэтому проводимость пленки несколько выше проводимости воды.

Кремнеземистые пленки различной толщины могут быть также получены на поверхности стекол в результате обработки их растворами кислот. Однако такие пленки кроме кремнезема содержат в своем составе неразложившиеся силикаты и некоторое количество продуктов гидролиза, прочно удерживаемых в порах пленки адсорбционными силами. Как показали исследования И. В. Гребенщикова и О. С. Молчановой [7], кремнеземистый скелет, образующийся после обработки стекол кислотой, содержит около 5% различных окислов. Получить в этом случае кремнеземистой скелет, состоящий из чистого кварца, не представляется возможным. Для изучения проводимости подобных пленок образцы стекла ТК-5 подвергались обработке в 0,5% растворе CH_3COOH.

Величина поверхностной электропроводности образцов с пленками различной толщины дана в табл. 4. Вычисленные значения удельной электропроводности пленок значительно превышают электропроводность воды. Согласно данным С. П. Жданова [3] кремнеземистые пленки, образующиеся на поверхности стекла в результате кислотной обработки,

имеют поры радиуса 15—20 Å, их суммарный объем для отдельных стекол составляет 12—15% от общего объема пленки.

Таблица 4

Значения электропроводности кремнеземных пленок на стекле ТК-5 при 20° и 98%

Толщина пленки, Å	$\varkappa_s$ Ω^{-1}	$\varkappa$ пленки Ω^{-1}см$^{-1}$	$\varkappa$ раствора Ω^{-1}см$^{-1}$
700	10^{-9}	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}2\cdot10^{-4}$
750	10^{-9}	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}2\cdot10^{-4}$
1300	$3\cdot10^{-10}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$
1350	$5\cdot10^{-10}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$
1300	$5\cdot10^{-10}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-4}$

Приняв, что объем раствора равен объему пор, находим удельную электропроводность этих растворов (табл. 4); ее значения в 40—160 раз выше электропроводности дестиллированной воды. Столь высокие значения проводимости указывают на присутствие в пленках водных растворов продуктов гидролиза. С увеличением толщины пленок имеет место уменьшение удельной электропроводности (табл. 4). Так как пленки большей толщины подвергались более длительному выщелачиванию, поры их заполнены более разбавленными растворами. Пленки, образующиеся на поверхности стекла во влажной атмосфере, имеют более высокие содержания продуктов гидролиза, так как они не удаляются с поверхности стекла. Толщины этих пленок при 20° и 98% влажности для различных стекол колеблются от 50 до 70 Å (табл. 5). Толщины определялись по формулам Друде. Как видно из табл. 5, пленки показывают более высокую удельную электропроводность по сравнению с пленками, полученными после обработки кислотой (табл. 4). Радиус пор этих пленок составит 10—20 Å, их суммарный объем — 10—15% от общего объема пленки [3]. Приняв, что поры полностью заполнены раствором, находим удельную электропроводность этих растворов (табл. 5). Высокие значения проводимости в этом случае следует приписать тому, что в порах присутствуют более концентрированные растворы продуктов гидролиза. Таким образом, по мере перехода от чисто кремнеземных пленок к пленкам с увеличивающимся содержанием продуктов гидролиза наблюдается непрерывное возрастание проводимости.

Таблица 5

Значения поверхностной электропроводности пленок различных стекол при 20° и 98%

Стекло	$\varkappa_s$ Ω^{-1}	Толщина пленки, Å	$\varkappa$ пленки, Ω^{-1}см$^{-1}$	$\varkappa$ раствора, Ω^{-1}см$^{-1}$
Фурко	$4\cdot10^{-9}$	70	$6\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$
23 сорт	$2\cdot10^{-10}$	60	$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$
46 сорт	10^{-10}	50	$2\cdot10^{-4}$	10^{-3}
ЗС-4	$6\cdot10^{-11}$	60	10^{-4}	$6\cdot10^{-4}$
К-8	$7\cdot10^{-11}$	60	10^{-3}	$6\cdot10^{-3}$
ТК-5	10^{-9}	50	$2\cdot10^{-3}$	10^{-2}

Приведенные факты свидетельствуют о том, что поверхностную электропроводность стекол во влажной атмосфере следует рассматривать как проводимость тонкого слоя водного раствора продуктов гидролиза, насыщающего поры кремнеземистой пленки.

Такая связь между поверхностной электропроводностью стекол и проводимостью водных растворов электролитов отчетливо видна из сопоставления температурных коэффициентов электропроводности. Для по-

Таблица 6

Значения температурного коэффициента электропроводности $\frac{1}{\varkappa}\frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}\cdot 100$ при 20°

Вещество	Для объемной электропроводности	Для поверхностной электропроводности при 98% влажности
Стекло Фурко	19,2	2,0
» 23 сорт	24,0	2,0
» 46 сорт	22,3	1,9
» ЗС-4	25,0	2,1
Кварц	25,0	2,4
Вода	2,4	
Раствор электролитов	2,0	

верхностной электропроводности стекол величина температурного коэффициента составляет 1,9—2,0%; для воды и растворов электролитов его значения соответственно равны 2,4 и 2,0%. В случае объемной электропроводности стекол температурный коэффициент имеет более высокие значения, колеблющиеся для отдельных стекол от 19 до 25%.

Выводы

1. Измерена поверхностная электропроводность стекол в атмосфере различной влажности.

2. Определены значения удельной электропроводности кремнеземистых пленок, образующихся на поверхности стекла, и растворов, насыщающих поры этих пленок.

3. Показано, что высокая поверхностная проводимость стекол во влажной атмосфере обусловлена водным раствором продуктов гидролиза силикатов стекла.

Поступила
22.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Кузнецов и Н. Г. Гуткина, ЖТФ, 22, 1318, 1952.
2. Н. П. Богородицкий и И. Д. Фридберг, Высокочастотные неорганические диэлектрики, Москва, 1948.
3. С. П. Жданов, ДАН, 82 281, 1949.
4. Г. С. Ландсберг, Оптика, Москва, 1941.
5. И. И. Жуков и Д. А. Фридрихсберг, Колл. журн., 11, 163, 1949.
6. А. Г. Самарцев, В. В. Остроумов, Колл. журн., 12, 136, 1950.
7. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, Журн. общ. химии, 12, 588, 1942.

МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ АТОМОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

В. Л. Бонч-Бруевич

В предыдущих работах [1, 2] рассматривалась задача об энергетическом спектре атомов с одним валентным электроном, адсорбированных на поверхности ионного кристалла типа MR. В некоторых предположениях было показано, что при адсорбции в энергетическом спектре системы «кристалл + атом» возникают локальные уровни, соответствующие движению электрона только вблизи адсорбированного атома. Появление этих уровней, с одной стороны, обусловлено адсорбцией («затягивание» электрона в решетку); с другой стороны,— обуславливает ее (в рамках рассмотренной в [1,2] модели адсорбция имеет место только в том случае, если электрон находится на одном из локальных уровней).

Полученные результаты страдают, однако, тем принципиальным недостатком, что из них трудно усмотреть связь адсорбционных свойств кристалла с другими его характеристиками. В самом деле, в формулах работ [1, 2] фигурирует несколько величин, которые не удается вычислить теоретически и надлежит рассматривать как экспериментально определяемые постоянные. С этим можно было бы мириться, если бы те же параметры определяли и другие, не связанные непосредственно с адсорбцией свойства адсорбента и адсорбированного атома. Более того, такое положение означало бы, что теория химической адсорбции включается как составная часть в общий комплекс исследований электронных свойств кристалла-адсорбента. Но, к сожалению, некоторые параметры, фигурирующие в [1, 2], характерны только для разобранных там случаев. Кроме того,— это еще более существенно — метод расчета, примененный в цитированных работах, трудно обобщить на случай кристаллических структур произвольной системы (напомним, что кристаллографическая модель, исследованная в [1, 2], является довольно искусственной). Наконец, этот метод ведет к большим математическим трудностям при попытке последовательно учесть взаимодействие электронов друг с другом и с тепловыми (в том числе и поляризационными) колебаниями решетки. Таким образом, метод расчета, использованный в [1, 2], по существу позволяет лишь доказать сам факт образования локальных уровней при адсорбции, но не позволяет серьезно исследовать их свойства.

В то же время изучение электронных состояний атомов, адсорбированных на поверхности кристалла, представляет значительный интерес не только само по себе, но и как база для дальнейших исследований ряда поверхностных явлений (гетерогенного катализа, адгезии, ряда явлений в полупроводниках и т. д.).

Все эти обстоятельства заставляют нас предложить другой метод расчета, при помощи которого задача решается для кристалла-адсорбента любого типа, причем в окончательных формулах фигурируют только параметры, так или иначе связанные со свойствами адсорбента и адсорбированного атома.

В настоящей работе дается общее изложение метода и рассматривается задача об адсорбции атомов с одним и двумя валентными электронами на поверхности, не содержащей дефектов.

Модель системы. «Квази-адиабатическое» приближение

Имея в виду дальнейшие применения к теории адсорбции на ионных кристаллах, будем считать, так же как и в [1, 2], что рассматриваемая квантово-механическая система представляет собой решетку из положительных и отрицательных ионов, у поверхности которой находятся атомные (или молекулярные) остовы адсорбированных атомов (молекул). Решетка может, вообще говоря, содержать дефекты различных типов (пустые узлы, междоузельные ионы, атомы или ионы примеси и т. д.). В поле всех этих центров движутся коллективизированные электроны, семейство которых составляется из:

а) электронов, «сорванных» каким-либо (например, тепловым) путем с отрицательных ионов решетки;

б) валентных электронов адсорбированных атомов (молекул);

в) валентных электронов атомов примеси.

Заметим, что принятая модель не требует обязательной ионизации адсорбированных атомов: локальные уровни, возникающие из валентных уровней изолированных атомов адсорбата, соответствуют движению электронов только вблизи адсорбированных атомов.

Тепловое движение атомов в решетке будем, как это чаще всего делается, рассматривать как совокупность малых колебаний около положений равновесия, т. е. ограничимся фононной картиной кристалла. Как известно [3, 4], фононы акустической ветви (равно как и поперечные оптические) сравнительно очень слабо взаимодействуют с электронами; поэтому их можно, как это обычно делается, отделить как независимую подсистему. Впредь, говоря о фононах, мы будем иметь в виду лишь продольные колебания оптической ветви. Следует только иметь в виду, что в ограниченном кристалле, благодаря наличию поверхности, помимо колебаний обычного «объемного» типа, имеются еще поверхностные волны (в том числе и продольные оптические [5]); поэтому мы имеем все же два «сорта» фононов.

Таким образом, рассматриваемая квантово-механическая система состоит из:

а) неподвижных ионов, образующих ограниченную с одной стороны решетку, характерную для данного адсорбента;

б) совокупности фононов, характеризующихся волновым вектором $\mathbf{k}$, индексом j (означающим «сорт» колебания — объемное ($j = 1$) или поверхностное ($j = 2$)) и частотой ω ($\mathbf{k}$, j). Совокупность индексов $\mathbf{k}$ и j будем обозначать буквой f;

в) атомных остовов адсорбированных атомов, а также возможных микродефектов решетки (в дальнейшем для краткости мы будем говорить просто о дефектах, понимая под ними также и адсорбированные атомы). Совокупность трех координат A-го адсорбированного атома (или дефекта) будем обозначать вектором $\mathbf{R}_A$, массу его — M_A;

г) N коллективизированных электронов, семейство которых составлено указанным выше путем. Совокупность трех координат i-го электрона обозначим вектором $\mathbf{r}_i$, массу электрона — буквой m. Сделаем еще одно упрощающее предположение (постоянно фигурирующее в теории электронных процессов в объеме кристалла), допустим, что электрон (даже и в локальных состояниях) в среднем все же находится достаточно далеко от всех дефектов. Тогда при рассмотрении взаимодействия электрона с дефектами поляризацию решетки последними можно рассматривать чисто макроскопически при помощи обычной электростатики.

Таким образом, в дальнейшем нужно будет показать, что «радиусы локальных состояний» заметно превосходят постоянную решетки. Фактически это условие (как и в объемных явлениях) выполняется не очень хорошо; поэтому на получение точных количественных данных вряд ли можно рассчитывать. Но это и не входит в нашу задачу; качественные же

выводы, как показывает опыт изучения «объемных» свойств кристалла [3], получаются довольно надежные.

Обозначим число фононов в состоянии f через n_f; всю совокупность этих чисел заполнения обозначим буквой n (соответственно, через r и R будем обозначать совокупности величин $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{R}_A$).

Волновое уравнение нашей системы имеет вид

$$H\Phi = W\Phi, \tag{1}$$

где гамильтониан H помимо кинетической энергии частиц включает энергию взаимодействия между ними.

Естественно ожидать, что, как в большинстве задач этого типа, движение электронов можно рассматривать, считая дефекты покоящимися. В то же время надо иметь возможность учесть влияние поляризации решетки электронами на энергию последних, т. е. надо учесть взаимодействие электронов с фононами. В соответствии с этим запишем точную волновую функцию системы $\Phi(r, R, n)$ в виде

$$\Phi(r, R, n) = \Theta(r, n; R)\, V(R). \tag{2}$$

Поступая затем, как обычно при выводе уравнений адиабатического приближения (см., например, [6]), и пользуясь сделанным выше предположением о возможности использования макроскопической электростатики, получаем из (1) следующие уравнения для определения функций Θ и V

$$\Big\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla^2 r_i + \sum_f \hbar\omega(f)\,\xi_f^*\xi_f + \sum_i U(r_i) + \sum_{i,A} U(r_i, R_A) +$$

$$+ {}^1/_2 \sum_{i\neq k} U(r_i, r_k) + \sum_{i,f}[F(f)\,e^{i(kr_i)}\,\xi_f + \bar{F}(f)\,e^{-(kr_i)}\,\xi_f^*] +$$

$$+\sum_A U(R_A) + {}^1/_2 \sum_{A\neq B} U(R_A, R_B) - E_1(R)\Big\}\,\Theta(r, n; R) = 0; \tag{3}$$

$$\Big\{-\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla^2_{R_A} + E_1(R) - W\Big\}\,V(R) = 0. \tag{4}$$

Здесь $U(r_i)$ — энергия взаимодействия i-го электрона с неподвижной, ограниченной с одной стороны, не содержащей дефектов решеткой; $U(r_i, R_A)$ — энергия взаимодействия i-го электрона с A-м дефектом, вычисленная при помощи обычной электростатики; $U(r_i, r_k)$— энергия взаимодействия i-го и k-го электронов; вычисленная с учетом только безинерционной поляризации; ξ_f, ξ_f^* — обычные бозе-операторы, описывающие возникновение и уничтожение фононов; $F(f)$ — некоторая функция, описывающая взаимодействие электронов с фононами; $U(R_A)$ — энергия взаимодействия A-го дефекта с решеткой; $U(R_A, R_B)$ — энергия взаимодействия A-го и B-го дефектов друг с другом.

При выводе уравнения (4), описывающего движение дефектов, были, как обычно, опущены малые члены порядка $\frac{m}{M_A}$.

Исследование уравнения (3) зависит от относительной величины членов, описывающих энергию электронов в поле идеальной решетки, энергию их взаимодействия с фононами и энергию самих дефектов. Как известно, здесь могут быть самые разнообразные комбинации. Мы будем рассматривать пока только случай так называемой «слабой связи», когда

энергия взаимодействия электронов с фононами мала по сравнению с другими указанными членами. В этом случае член

$$\sum_{i,f}[F(f)\,e^{i(kr_i)}\xi_f + \overline{F}(f)\,e^{-i(kr_i)}\xi_f^*] \tag{5}$$

можно рассматривать как возмущение. Влияние его, очевидно (ср. [4, 7]), сводится к тому, что:

а) появляется дополнительная энергия взаимодействия между электронами, довольно сложно зависящая от расстояния. Однако заранее ясно, что на достаточно больших расстояниях она должна быть такова, чтобы в сумме с $U(r_i, r_k)$ дать энергию взаимодействия, вычисленную на основе обычной макроскопической электростатики, с учетом как инерционной, так и безинерционной поляризации (эта величина будет обозначена через $\widetilde{U}$);

б) каждое состояние «невозмущенного» гамильтониана

$$\widetilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_f \hbar\,\omega(f)\,\xi_f^*\xi_f + \sum_i U(r_i) + \sum_{i,A} U(r_i, R_A) + \\ + {}^1/_2\sum_{i\neq k} U(r_i, r_k) + \sum_A U(R_A) + {}^1/_2\sum_{A\neq B} U(R_A, R_B) \tag{6}$$

приобретает конечное «время жизни», т. е. все уровни энергии приобретают конечную ширину.

В уравнении с гамильтонианом (6) переменные разделяются. Полагая

$$\Theta(r, n; R) = \Psi(r; R)\prod_f \delta_{n_f,\, n_f^0},$$

$$E_1(R) = E(R) + \sum_f \hbar\,\omega(f)\,n_f^0 + {}^1/_2\sum_{A\neq B} U(R_A, R_B) + \sum_A U(R_A), \tag{7}$$

где n_f^0 — произвольные целые числа, мы получаем, учитывая все сказанное выше,

$$\Big\{-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_i U(r_i) + \sum_{i,A} U(r_i, R_A) + \\ + {}^1/_2\sum_{i\neq k}\widetilde{U}(r_i, r_k) - E\Big\}\Psi(r, R) = 0. \tag{8}$$

Исследование этого уравнения и составляет математическую сторону задачи об электронных уровнях адсорбированных атомов.

Наши окончательные уравнения (4), (8) похожи на те, которые обычно получаются в адиабатическом приближении. Следует, однако, иметь в виду, что это сходство является далеко не полным, ибо в уравнении (4) речь идет отнюдь не обо всех тяжелых частицах, а лишь о дефектах (в том числе атомных остовах адсорбированных атомов). Соответственно, только координаты этих последних фиксированы в уравнении (3) и, следовательно, (8), в то время как колебания решетки там уже учтены. Поэтому наше приближение, естественно, назвать «квази-адиабатическим».

Метод эффективной массы в поверхностной зоне

Уравнение (8), к решению которого сведена наша задача, является исключительно сложным, и необходимо развить какой-либо приближенный метод его решения. Один такой метод был применен в цитированных выше работах [1, 2] [исходные уравнения которых совпадают с (8), если

в последнем пренебречь поляризацией решетки]. Он, однако, страдает рядом существенных недостатков (указанных выше) и потому должен быть заменен другим. Как нам кажется, причины трудностей прежнего метода коренятся в том, что задачи теории адсорбции решаются там одновременно (и совместно) с общей задачей о движении электронов в ограниченном кристалле. В то же время в адсорбционных задачах кажется более логичным считать свойства адсорбента и адсорбата известными, и, исходя из них (но не пользуясь обычной теорией возмущений), исследовать состояния системы «адсорбент + адсорбат». В переводе на язык теории кристалла это означает: по известному решению задачи об электроне в неискаженной решетке найти электронные состояния в решетке с дефектами. Как известно [3], в теории «объемных» электронных свойств кристалла задачи такого типа довольно успешно решаются при помощи приближенного метода эффективной массы. Поэтому представляется естественным попытаться перенести этот метод на случай кристалла с поверхностью и со многими электронами.

Рассмотрим волновое уравнение с гамильтонианом

$$\tilde{H} = H_0 + H', \tag{9}$$

где H_0 — гамильтониан системы N невзаимодействующих электронов в ионном кристалле, не содержащем никаких дефектов, но ограниченном с одной стороны плоскостью $z = 0$, проходящей через ядра ионов поверхностного слоя (полупространство $z > 0$ занято кристаллом); H' — некоторая (не зависящая от спинов) функция координат всех электронов, мало меняющаяся на протяжении постоянной решетки d. В зависимости от характера задачи H' может включать взаимодействие электронов друг с другом, с различными дефектами и т. д.

Очевидно, уравнение (8) относится к классу (9).

Собственные значения H_0 суть суммы собственных значений энергии соответствующих одноэлектронных систем (поверхностные и объемные зоны). Благодаря наличию члена H' в системе могут образоваться локальные уровни, вычисление которых и составляет нашу задачу. Как известно [9], в ионном кристалле первая поверхностная зона проводимости лежит ниже соответствующей объемной зоны; поэтому для вычисления низших энергетических состояний (которые только нас и интересуют) достаточно ограничиться исследованием локальных уровней, образующихся под первой поверхностной зоной.

Как можно показать [8], непосредственно обобщая метод эффективной массы на случай кристалла с поверхностью и со многими электронами, положение этих уровней приближенно определяется из уравнения

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\partial^2}{\partial (q_i^x)^2}+\frac{\partial^2}{\partial (q_i^y)^2}\right]+H'(q_1^x\cdots q_N^y)-E\right\}\chi=0\,. \tag{10}$$

Здесь E — энергия системы, отсчитываемая от дна поверхностной зоны проводимости; μ — эффективная масса электрона в поверхностной зоне; q_i^x...— вспомогательные непрерывные переменные, относящиеся к i-му электрону; H' $(q_1^{x'}...)$ — функция, получающаяся из H' следующей заменой координат электронов:

$$x_i \to q_i^x, \quad y_i \to q_i^y, \quad z_i \to 0\,.$$

Найдя собственные функции уравнения (10) — $\chi(q_1^x...q_N^y)$ —следует отождествить в них величины $q^x, q_i^y, \ldots$ с координатами ядер положитель-

ных ионов поверхностного слоя решетки; значения χ определят тогда коэффициенты разложения собственной функции гамильтониана (9) по некоторой вспомогательной системе «квази-атомных» функций, обладающих острыми максимумами вблизи положительных ионов поверхностного слоя решетки (они подобны известным функциям Ванье [10], но, в отличие от них, представляют собой детерминанты из собственных функций H_0, соответствующих поверхностным зонам).

Уравнение (10) значительно проще исходного волнового уравнения с гамильтонианом (9), так как вместо сложного потенциала решетки в него входит только неизвестная константа μ. Она представляет собой, как всегда в таких случаях, параметр теории, подлежащий определению какими-либо независимыми методами. Существенно, что величина μ характеризует не систему «адсорбент + адсорбат», а адсорбент как таковой, и может быть связана с целым рядом электронных свойств кристалла. Таким образом, изложенный метод действительно позволяет отделить адсорбционные задачи от задач теории твердого тела, как такового.

Следует, однако, иметь в виду, что изложенный метод обладает лишь ограниченной сферой применимости. Помимо известных [3] ограничений, связанных с самой сутью метода и имеющих место и в неограниченном кристалле, в случае кристалла с поверхностью имеются еще два ограничения, обусловленные характером исследуемой системы. Во-первых, мы предполагали, что состояние «собственных» электронов ионов решетки (равно как и электронов атомных остовов адсорбированных атомов) не изменяется при адсорбции. Это можно делать только до тех пор, пока соответствующие волновые функции не перекрываются (и притом при отсутствии ионов переходных элементов). Иначе говоря, из рассмотрения выпадают очень малые расстояния между адсорбированными атомами и решеткой, на которых начинает действовать так называемый репульсивный потенциал, обусловленный как-раз перекрытием замкнутых оболочек. (Это ограничение естественно отпадает в случае адсорбции атомов водорода.) Дабы не вводить в рассмотрение собственных электронов замкнутых оболочек (что очень усложнило бы задачу), представляется разумным учесть репульсивный потенциал грубым способом — просто предполагая, что расстояние между адсорбированным атомом и решеткой не может быть меньше суммы ионных радиусов атомного остова адсорбированного атома и иона решетки.

Напомним, что аналогичный прием с успехом используется в теории молекул [11].

При наличии ионов переходных элементов только такой простой прием не может помочь. Этот случай требует особого рассмотрения и пока не будет затрагиваться.

Еще более существенным является второе ограничение, связанное со свойствами системы «квази-атомных» функций, по которой производилось разложение собственных функций H. Дело в том, что эта система отнюдь не является полной, и поэтому найденное решение представляет собой лишь некоторую аппроксимацию точного решения, подобно тому, что имеет место в методе Б. Г. Галеркина [12] (которым мы, по существу, и пользуемся). Само по себе это обстоятельство еще не содержит ничего предосудительного; заметим, что именно так с успехом поступают, например, в теории металлов [13]; можно даже думать, что наша аппроксимация окажется весьма удовлетворительной, ибо берется сумма большого числа функций. Нужно, однако, иметь в виду, что некоторые функции все же не могут быть представлены в виде разложения по квази-атомным функциям, соответствующим поверхностным зонам; иначе говоря, некоторые решения можно «потерять». К числу их относятся прежде всего состояния, в которых электроны движутся, в основном, в объеме кристалла-адсорбента. Они, однако, не представляют для нас интереса, будучи заведомо возбужденными. Гораздо более существенной является возможность аппроксимации волновых функций валентных электронов в изолиро-

ванных атомах адсорбента. Такую возможность мы должны иметь — в противном случае, как известно [1], теряется важный класс состояний. Но очевидно, что такая возможность имеется, только если хотя бы некоторые из квази-атомных функций перекрываются с волновыми функциями валентных электронов изолированных атомов адсорбата (φ). Заметим, что собственные функции H_0, соответствующие объемным зонам, для этой цели практически не нужны, ибо они во всех случаях почти не перекрываются с функциями φ. Таким образом, изложенный метод расчета применим только при не слишком больших расстояниях между адсорбированными атомами и решеткой, т. е. именно в том случае, когда неприменима обычная теория возмущений, рассматривающая адсорбент и адсорбат, как две «почти независимые» системы. Иначе говоря, мы можем рассматривать химическую, но не физическую адсорбцию. Тем самым, естественно, выпадает из рассмотрения вопрос о предельном переходе к бесконечно раздвинутым атому и решетке. С этим, однако, можно примириться, ибо такой переход уже был исследован [1]; нас же интересует именно область химической адсорбции.

Общие следствия из уравнения (10). Полная энергия системы

Специализируя полученные результаты для случая уравнения (8), следует положить

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2 r_i + \sum_{i=1}^{N} U(r_i), \tag{11}$$

$$H' = \sum_{i,\,A} U(r_i, R_A) + {}^1/_2 \sum_{i\neq k} \widetilde{U}(r_i, r_k). \tag{12}$$

Заметим теперь, что уравнение (10), как видно из вывода, определено лишь на плоскости $z = 0$, проходящей через ядра ионов поверхностного слоя решетки. В то же время расстояние между этой плоскостью и ядром адсорбированного атома, в соответствии со сказанным выше, не меньше суммы ионных радиусов иона решетки и атомного остова адсорбированного атома. Следовательно, конкретный вид распределения электронной плотности в последнем не играет существенной роли, и атомный остов можно рассматривать просто как точечный заряд. Тогда функция $U(r_i, R_A)$ имеет вид

$$U(r_i, R_A) = \frac{Z_A e^2}{\varepsilon\,|r_i - R_A|}, \tag{13}$$

где Z_A — заряд A-го атомного остова;

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}; \tag{14}$$

ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости решетки адсорбента и газовой фазы соответственно. Таким образом, уравнение (10) принимает вид:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\partial^2}{\partial (q_i^x)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (q_i^y)^2}\right] - \sum_{i,\,A}\frac{Z_A e^2}{\varepsilon\sqrt{(q_i^x - R_A^x)^2 + (q_i^y - R_A^y)^2 + (R_A^z)^2}} + \right.$$
$$\left. + {}^1/_2 \sum_{i\neq k} U(r_i, r_k) - E\right\}\chi = 0. \tag{15}$$

Уравнение (15) весьма напоминает обычное волновое уравнение для системы N электронов в поле нескольких центров. Это сходство еще усугубляется тем обстоятельством, что функция $\chi(q_1 \ldots q_N)$ должна обладать

теми же свойствами симметрии относительно перестановок величин q_i друг с другом, что и функции $\Psi(r_1 \ldots r_N)$ — относительно перестановок координат электронов [так, например, в двухэлектронной задаче $\chi(q_1, q_2)$ должна быть либо симметричной, либо антисимметричной функцией]. Таким образом, задача о сложной гетерогенной системе свелась к «квази-гомогенной» задаче обычной квантовой химии. Разница состоит лишь в том, что:

а) истинная масса электрона заменена на эффективную; последняя отнюдь не является универсальной постоянной, а представляет собой характеристику адсорбента;

б) задача не трехмерная, а двумерная;

в) потенциальная энергия электрона в поле атомного остова зависит от расстояния последнего от адсорбента (R_A^z); поскольку R_A^z в уравнении (15) фиксировано, функция $U(r_i, R_A)$ не имеет особенности.

Эти обстоятельства, существенно изменяющие количественные характеристики энергетического спектра системы, не меняют, однако, его качественной структуры. Так, можно утверждать, что уравнение (15) имеет, вообще говоря, как дискретный, так и непрерывный участки спектра. Последний, очевидно, представляет собой просто нижнюю часть зоны проводимости, первому же соответствуют локальные уровни, образующиеся при химической адсорбции. «Глубину» низшего локального уровня (т. е. его «расстояние» от дна первой поверхностной зоны) естественно назвать потенциалом ионизации хемосорбированного атома. Эта величина, как видно из всего изложенного, вообще говоря, не совпадает с потенциалом ионизации того же атома в газовой фазе. Как видно из (13), глубина и характер расположения локальных уровней зависят не столько от природы адсорбированных атомов, сколько от природы адсорбента. Это, однако, не означает, что теплота адсорбции будет одной и той же для всех атомов (см. ниже). Если локальные уровни существуют и при $N > \sum_A Z_A$, т. е. когда играют роль не только валентные электроны адсорбированных атомов и примеси, но и электроны решетки адсорбента, то это значит, что некоторые из адсорбированных атомов обладают сродством к электрону. Заметим, что из наличия или отсутствия сродства к электрону у атома в газовой фазе еще отнюдь не следует наличие или отсутствие его у адсорбированного атома. Найдя собственные значения E уравнения (15), можно затем вычислить и полную энергию системы при помощи уравнений (4) и (7). Именно здесь — при вычислении энергии взаимодействия атомного остова адсорбированного атома с решеткой $[U(R_A)]$ — и должна проявиться химическая индивидуальность адсорбата, приводящая к различным теплотам адсорбции для атомов разных типов. Однако сколько-нибудь надежное вычисление $U(R_A)$ весьма затруднительно. Даже известный расчет Орра [14], основанный на очень грубых приближениях, потребовал немалой вычислительной работы. В нашем же случае, когда расстояние между адсорбентом и адсорбатом меньше, чем у Орра, необходимо вести расчет значительно точнее, учитывая как высшие мультипольные члены в ван-дер-ваальсовом потенциале, так и поляризацию решетки полем адсорбированного атома. Поэтому мы не ставим своей задачей точное вычисление теплот адсорбции (оценка по порядку величины, конечно, может быть дана). Это, однако, не помешает в дальнейшем исследовать зависимость теплоты адсорбции от некоторых экспериментально варьируемых параметров (температуры, концентрации примеси); можно будет также оценить разность теплот адсорбции в различных электронных состояниях.

Атом с одним и двумя валентными электронами, адсорбированный на поверхности без дефектов

Рассмотрим теперь при помощи уравнения (15) простейшие задачи — адсорбцию атомов с одним и двумя валентными электронами на поверхно-

сти без дефектов. Ограничиваясь для начала случаем малых заполнений, можно пренебречь взаимодействием адсорбированных атомов друг с другом. Таким образом, мы приходим к «задаче с одним центром», во многом аналогичной обычной теории атома. Поскольку в ионном кристалле (типа, например, MgO) концентрация электронов в зоне проводимости мала, можно в первом приближении пренебречь взаимодействием электронов зоны проводимости друг с другом и с электронами локальных уровней. Необходимо учитывать только взаимодействие электронов, локализованных близ одного и того же дефекта. Соответственно получается естественное деление задач на одноэлектронную, двухэлектронную и т. д. Заметим, что термин «двухэлектронная задача» отнюдь не означает, что речь идет обязательно об атоме с двумя валентными электронами — один из электронов может принадлежать решетке.

Одноэлектронная задача

Введем следующие обозначения

$$a_0 = \frac{\varepsilon\hbar^2}{Z_A\,\mu e^2}\,; \qquad E_0 = \frac{\mu e^4 Z_A^2}{\varepsilon^2\hbar^2} \tag{16}$$

и безразмерные величины

$$x = \frac{q^x}{a_0}\,, \quad y = \frac{q^y}{a_0}\,, \quad b = \frac{R_A^z}{a_0}\,, \quad \lambda = \frac{E}{E_0}\,. \tag{17}$$

Выберем систему координат так, чтобы $R_A^x = R_A^y = 0$. Тогда после введения полярных координат в пространстве x, y

$$x^2 + y^2 = r^2\,, \quad \operatorname{arctg}\varphi = \frac{y}{x} \tag{18}$$

уравнение (15) принимает вид

$$\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{1}{\sqrt{r^2+b^2}} - \lambda\right\}\chi(r,\varphi) = 0. \tag{19}$$

Очевидно, решение имеет вид

$$\chi(r,\varphi) = e^{im\varphi}\, r^{|m|} f_m(r)\,, \tag{20}$$

где m — целое число, а f_m удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2 f_m}{dr^2} + \frac{2|m|+1}{r}\frac{df_m}{dr} + 2\left(\frac{1}{\sqrt{r^2+b^2}}\right) + \lambda f_m = 0\,. \tag{21}$$

При $b = 0$ (атом, внедренный в решетку или иной дефект) мы имеем

$$f_m(r) = e^{-\frac{2r}{k}} F\left(-n, 2|m|+1, \frac{4r}{k}\right);$$

$$\lambda = -\frac{2}{k^2}\,; \quad k = 2|m| + 2n + 1\,; \quad n = 0, 1, \ldots; \quad |m| \leqslant \frac{k-1}{2}\,. \tag{22}$$

Здесь F — вырожденный гипергеометрический полином; параметр n равен числу его нулей. При $\lambda > 0$ спектр оказывается непрерывным (зона).

При $b \neq 0$ точное решение (21) не удается получить в замкнутом виде. Легко видеть, однако, что при $\lambda > 0$ спектр непрерывен, а при $\lambda < 0$ имеется дискретная последовательность собственных значений, возрастающих (алгебраически) с увеличением числа нулей у соответствующей собственной функции. По аналогии с обычным уравнением Шредингера можно назвать n «радиальным квантовым числом» и характеризовать состояние числами n и m, говоря, в соответствии со значениями $m = 0, 1, 2, \ldots$, об s-, p-, d-...

состояниях. Мы ограничимся приближенным вычислением основного терма (λ_{1s}). При очень малых b можно рассматривать $\frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2+b^2}}$ как возмущение; в первом приближении теории возмущений получается

$$\lambda_{1s} = -2 + 16b + O(b^2). \tag{23}$$

При $b \geqslant {}^1/_{16}$ формула (23) теряет смысл; в этой области приближенное решение было найдено методом Б. Г. Галеркина. Пробная функция выбиралась в виде

$$f_{1s} = Ne^{-\sqrt{-2\lambda_{1s} r}} \tag{24}$$

(N — нормирующий множитель). Найденные значения λ_{1s} (b) приведены в табл. 1. Заметим, что локальные уровни, обусловленные атомом, внедренным в решетку, лежат заметно ниже, чем если бы тот же атом находился на некотором конечном расстоянии от поверхности.

Таблица 1

b	0,027	0,091	0,180	0,220	0,308
$-\lambda_{1s}(b)$	1,67	1,25	0,97	0,96	0,74
b	0,465	0,855	1,36	1,95	2,71
$-\lambda_{1s}(b)$	0,58	0,38	0,27	0,20	0,15

Двухэлектронная задача

Вводя величины (16)—(18), приводим уравнение (15) к виду

$$\left\{-\sum_{i=1}^{2}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i}\frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{r_i^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2}\right) + \frac{1}{\sqrt{r_i^2+b^2}}\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{Z_A r_{12}} - \lambda\right\}\chi(r_1, \varphi_1; r_2, \varphi_2) = 0. \tag{25}$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к первому и второму электронам: $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}$. Эта задача математически очень похожа на задачу об атоме гелия. Как и там, здесь имеются, в соответствии со сказанным выше о свойствах симметрии функции χ, состояния двух типов, которые уместно назвать орто- и пара-состояниями. Основной уровень, который относится к пара-типу, был определен по методу Б. Г. Галеркина; пробная функция выбиралась в виде

$$\chi = Ne^{-\sqrt{-\lambda}(r_1+r_2)}. \tag{26}$$

Таблица 2

а) $Z_A = 1$

b	0,032	0,112	0,169	0,226	0,290
$-\lambda(b)$	2,37	1,66	1,40	1,21	1,06
b	0,404	0,634	1,27	2,23	3,6
$-\lambda(b)$	0,863	0,622	0,348	0,202	0,121

б) $Z_A = 2$

b	0,030	0,105	0,201	0,258	0,350
$-\lambda(b)$	2,85	2,06	1,56	1,38	1,15
b	0,538	1,02	1,69	2,55	3,66
$-\lambda(b)$	0,869	0,537	0,350	0,241	0,168

При $b=0$ получается

$$\lambda=\begin{cases}=-2{,}93 & \text{при } Z_A=1\,,\\ =-3{,}45 & \text{при } Z_A=2\,.\end{cases} \tag{27}$$

Значения λ при $b\neq 0$ приведены в табл. 2.

Сродство к электрону у адсорбированного атома

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы об электронных процессах, происходящих при адсорбции атомов данного типа. Как видно из решения, при достаточно больших равновесных расстояниях между адсорбированным атомом и решеткой ($b\geqslant 2{,}7$) «двухэлектронное» состояние менее выгодно, чем «одноэлектронное» — сродство к электрону отсутствует*.

В области $2{,}0\leqslant b\leqslant 2{,}7$ «одно»- и «двухэлектронная» кривые $\lambda(b)$ идут почти рядом; при $b\leqslant 2{,}0$ «двухэлектронное» состояние выгоднее «одноэлектронного». Следовательно, если критическое расстояние $R_A^c\approx 2a_0$ больше равновесного, то адсорбированный атом обладает сродством к электрону. Именно так и обстоит дело, например, при адсорбции атомов водорода, которые обладают свойством «вытягивать» электроны из зоны проводимости, локализуя их около себя. Тем же свойством, повидимому, в ряде случаев обладают и щелочные металлы. В самом деле, сумма ионных радиусов, приближенно определяющая равновесное расстояние, в этом случае составляет около 2—3 Å. Величина ε для большинства интересующих нас ионных кристаллов — около 5 (так, для MgO $\varepsilon=5{,}4$). Полагая для ориентировки $\mu\approx m$, получаем $R_A^c\approx 5{,}3$ Å, что явно превышает равновесное расстояние.

Следует иметь в виду, что вывод о наличии сродства к электрону не дискредитируется приближенным характером решений (26) и (24). В самом деле, при не слишком больших b (26) представляет худшую аппроксимацию точного решения уравнения (25), чем (24) — уравнения (21); поэтому при переходе к точному решению «двухэлектронное» состояние еще более понизится по сравнению с «одноэлектронным».

Итак, существует два типа связи адсорбированного атома с поверхностью: «одноэлектронная», при которой вблизи адсорбированного атома локализован только один электрон, а электроны решетки пребывают в зоне проводимости, и «двухэлектронная», в образовании которой принимает участие и один из электронов решетки, также локализующийся вблизи адсорбированного атома. Второй тип связи более выгоден; разность теплот адсорбции, определяющаяся, в основном, разностью «электронных» энергий E, может оказаться довольно значительной, составляя, например, в случае водорода $\approx 0{,}93\,E$ ($\approx$19 ккал/моль для MgO). Таким образом, электроны проводимости представляют собой своего рода «адсорбционные активные центры». Существенно, что эти центры не локализованы в решетке, а «возникают» там, куда попадает адсорбированный атом (если только имеются в достаточном количестве электроны в зоне проводимости). Отметим также, что число их зависит от температуры, концентрации примеси в решетке и ряда других известных факторов**.

Отметим в заключение, что вывод о наличии сродства к электрону у адсорбированного атома может быть подвергнут экспериментальной проверке путем изучения влияния адсорбции на электропроводность кристалла.

* При сравнении следует иметь в виду, что в «одноэлектронном» случае также имеется второй электрон, но он находится в поверхностной зоне проводимости. Поскольку концентрация электронов там мала, его энергия близка к нулю.

** Представление об электронах решетки, как адсорбционных активных центрах, было исследовано Ф. Ф. Волькенштейном [15].

Очевидно, последняя должна уменьшаться с увеличением степени заполнения поверхности адсорбированными атомами. Соответствующие опыты представили бы, по нашему мнению, значительный интерес.

Выводы

1. Развит приближенный метод расчета электронных уровней атомов и молекул, адсорбированных на поверхности ионного кристалла. Метод применим к адсорбенту любой кристаллической системы и позволяет учесть поляризацию решетки электронами.

2. Произведен фактический расчет низших электронных уровней атомов с одним и двумя валентными электронами, адсорбированных на поверхности без дефектов (адсорбент обладает кубической решеткой).

3. Показано, что адсорбированные атомы водорода и, повидимому, щелочных металлов обладают сродством к электрону. Тем самым оказываются возможными два типа связи атомов с поверхностью. Произведена оценка увеличения теплоты адсорбции при упрочнении связи.

4. Предсказано влияние хемосорбции атомов водорода и щелочных металлов на электропроводность адсорбента.

Пользуюсь случаем выразить свою глубокую благодарность Ф. Ф. Волькенштейну за руководство работой и обсуждение результатов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 21, 1317, 1947.
2. В. Л. Бонч-Бруевич, Журн. физ. химии, 25, 1033, 1951.
3. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
4. С. В. Тябликов, Доповiдi Академiї наук Української РСР, № 4, 239, 1951.
5. И. М. Лифшиц и Л. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ, 18, 1012, 1948.
6. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.
7. A. Radkowsky, Phys. Rev., 73, 749, 1947.
8. В. Л. Бонч-Бруевич, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Москва, 1951.
9. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
10. G. H. Wannier, Phys. Rev., 52, 191, 1939.
11. И. Д. Соколов, Сборник работ по физической химии, стр. 91, 1947.
12. Л. В. Канторович и В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, Гостехиздат, 1949.
13. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов, ЖЭТФ, 19, 256, 1949.
14. Орр, Успехи химии, 10, 474, 1941.
15. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 26, 1462, 1952.

О ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ УДЕЛЬНОГО ВЕСА И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

В. И. Анисимов

Исследованием показателя преломления смесей и растворов двух жидкостей, с целью определить зависимость показателя преломления смеси от показателей преломления составных частей и других причин и дать соответствующую формулу, занимались многие авторы.

Одним из первых этим вопросом занимался Гек [1], который для определения показателя преломления смеси применял формулу:

$$P\frac{n^2-1}{d}=\sum P_i\frac{n_i^2-1}{d_i}, \tag{1}$$

где P, n и d со значком i — весовое количество, показатель преломления и удельный вес для компонентов, те же выражения без значка i — соответствующие величины для смеси. Ввиду расхождения с опытными данными эта формула не нашла применения.

Ландольт [2] показал, что для различных смесей спиртов, а также кислот, применима следующая формула Гладстона [3]:

$$P\frac{n-1}{d}=\sum P_i\frac{n_i-1}{d_i}, \tag{2}$$

где значения букв те же, что и для формулы (1).

Ландольт впервые основательно указал, что при вычислении состава смеси двух жидкостей лучшие результаты дает формула Гладсона, чем квадратичная формула Лорентц—Лоренца [4]:

$$P\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}=\sum P_i\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}\,\frac{1}{d}. \tag{3}$$

В формуле (3) значения букв те же, что в формуле (1).

Проверяя применимость формулы (2) к различным смесям, Шютт [5], исследуя смеси бромистого этилена и пропилового спирта, определил неприменимость формулы (2). Причем Шютт показал, что лучше согласуется с опытными данными формула Лорентца — Лоренца [формула (3)].

А. Г. Дорошевский [6] для выяснения вопроса, какая из трех формул (1), (2), (3), предложенных для выражения связи между преломляющей способностью смеси и преломляющими способностями составных частей смеси, дает лучшие результаты, проверил совместно с Дворжанчиком все три формулы по своим данным для водного раствора этилового и метилового спиртов. Для этого они рассчитали по каждой формуле состав раствора и сравнивали вычисленную величину с наблюденной при 20° С.

Как видно из табл. 1, наиболее точной оказалась формула (2). Из таблицы же видно, что наибольшие отклонения дают все формулы при средних концентрациях, при которых происходят наибольшие изменения объема смеси.

Пульфрих [7] впервые обратил внимание на изменение объема при смешивании двух жидкостей и влияние этого явления на показатель преломления смеси. При выводе своей формулы Пульфрих взял за основу формулу (2), причем получил следующую формулу Гладсона — Пульфриха:

$$P\frac{n-1}{d}\,\frac{1-\alpha c}{1-c}=\sum P_i\frac{n_i-1}{d_i}, \tag{4}$$

где P, n, d, i имеют те же значения, что и в формуле (1); c — коэффициент, учитывающий изменение объема при смешивании жидкостей, который зависит от объемов (V) компонентов и смеси следующим образом:

$$c = \frac{\Sigma V_i - V}{\Sigma V_i}.$$

Таблица 1

В процентах

Смесь	Формула (1)		Формула (2)		Формула (3)	
	отклонения	для какой концентр.	отклонения	для какой концентр.	отклонения	для какой концентр.
Метиловый спирт — вода	от +0,34 до +2,02	10 50	от —0,01 до +0,44	10 50	от —0,30 до —1,97	10 60
Этиловый спирт — вода	от +0,12 до +1,22	5 60	от +0,01 до —0,38	95 45	от +0,04 до —1,34	5 45

Формула (4) получена из следующих рассуждений: обозначим через R величину $n-1$ для смеси, а теми же выражениями со значками 1 и 2 — соответственно для первого и второго компонентов. Тогда можно вычислить некоторую дробь

$$\frac{R_1 V_1 + R_2 V_2}{V_1 + V_2},$$

которую обозначим через R_v и которая будет отличаться от R для смеси. Отношение $\frac{R - R_v}{R}$ обозначим K. Пульфрих находит, что $K = \alpha c$. Тогда дробь, составленная из R и V, примет вид:

$$(n-1)\,V\,\frac{1-\alpha c}{1-c} = (n_1 - 1)\,V_1 + (n_2 - 1)\,V_2,$$

или, подставив вместо объемов удельные веса, получим формулу (4). Пульфрих показал, что формула (4) лучше согласуется с опытными данными, чем формула (2), и не только для случаев, когда c положительное, но и когда c отрицательное (например, для смеси спирта и CS_2).

Многие авторы проверяли применимость формулы (4), а также формул, учитывающих изменение объема, но в которых за основу взята не формула (2), как у Пульфриха, а формулы (1) и (3), как это сделал Гесс [8].

Губбард [9] находит во многих случаях несогласие формул (1), (2), (3) с поправками Пульфриха на сжатие с опытными данными.

А. Г. Дорошевский [6] на примерах водных растворов метилового и этилового спиртов показал, что вводя поправки на сжатие в основные формулы, можно «исправить», улучшить их.

Из полученной им таблицы видно: 1) максимальные отклонения у всех формул после их «исправления» уменьшились; 2) наиболее точной из «исправленных» осталась формула (2), которая записана, как формула (4); 3) в отклонениях заметны закономерности: а) преобладание отклонений одного знака (минуса); б) максимальные отклонения приходятся на средние концентрации.

А. Г. Дорошевский [6] приводит вычисленные значения по формуле (4) для водного раствора этилового спирта и получает максимальное отклонение 0,02%.

На основании изложенного А. Г. Дорошевский делает вывод, что для водных растворов предельных спиртов формула Гладстона — Пульфриха [формула (4)] есть точное выражение связи между удельным весом, составом и показателем преломления раствора.

О. М. Моргулева [10], стремясь показать аддитивность показателя преломления для смеси двух жидкостей, вычисляла показатель преломления смеси по формуле:

$$n = n_1 x + n_2 (1 - x), \qquad (5)$$

где x — молекулярная дробь, n_1 и n_2— показатели преломления первого и второго компонентов смеси в чистом виде; n — показатель преломления смеси.

Чтобы диссоциация и ассоциация частиц компонентов смеси не усложнили изучение показателя преломления смеси, Моргулева брала нормальные, неассоциированные жидкости, при смешивании которых исключалось химическое взаимодействие. С этой целью были взяты смеси веществ изофлюидных, для которых можно было ожидать простейших закономерностей и аддитивности оптических свойств. Вычислялись и измерялись показатели преломления смесей 10 пар жидкостей. Точность абсолютного измерения равнялась 0,0001; точность относительного измерения равнялась 0,00002. Максимальную возможную погрешность для разности между показателем преломления измеренным и вычисленным по формуле (5) О. М. Моргулева определила в 0,0002.

Из 10 исследованных смесей только одна смесь дала разность n наблюденного и n вычисленного, в два раза превышающую максимальную возможную погрешность, четыре смеси дали разности между n наблюденным и n вычисленным, выходящими за пределы максимальной возможной погрешности, и пять смесей дали разности n наблюденного и n вычисленного в пределах максимальной возможной погрешности. На основании этого материала О. М. Моргулева делает вывод об аддитивности показателей преломления смесей изофлюидных веществ и о применимости к ним формулы (5).

Надо сказать, что при рассмотрении разностей между n наблюденным и n вычисленным в работе О. М. Моргулевой, можно заметить следующие закономерности:

1. Для каждой смеси доминирует определенный знак для разности: + или —.
2. Абсолютная величина разности больше, как правило, при средних концентрациях, чем при крайних.

О. М. Моргулева считает неудачными попытки Лоренца, Пульфриха, Гесса и Губбарда показать аддитивность рефракции двойных смесей жидкостей, несмотря на введение эмпирических добавочных коэффициентов.

А. Глазунов [11] обращает внимание на то, что исследователи, стремясь найти аддитивность светопреломляющей способности двойных смесей жидкостей, совершенно не считались с родом химического взаимодействия между компонентами смеси, не стремясь классифицировать смеси по роду химического взаимодействия. Такую классификацию А. Глазунов предлагает впервые и в основу ее кладет соображения, что химическое взаимодействие между компонентами должно отражаться в той или другой мере на всех физических свойствах, а следовательно, и на показателе преломления.

А. Глазунов все жидкие двойные смеси делит на три группы:

К первой группе относятся смеси с отсутствием между компонентами химического взаимодействия. Диаграмма показателя преломления таких смесей — прямая линия. Здесь же А. Глазунов приводит мнение Е. В. Бирона и О. М. Моргулевой [12], что прямая получается только в случае изофлюидности.

Ко второй группе относятся смеси, компоненты которых образуют химическое соединение, не диссоциирующее в жидкой фазе. Диаграмма показателя преломления — две прямых, пересекающихся в ординате, отвечающей соединению.

К третьей группе относятся смеси, компоненты которых образуют определенные или неопределенные химические соединения, диссоциирующие в жидкой фазе. Диаграмма показателя преломления — кривая, иногда образующая максимум.

А. Глазунов считает, что для более сложных случаев химического взаимодействия диаграмма значений показателя преломления выразится комбинациями из трех вышеуказанных типов.

После экспериментальной части А. Глазунов делает вывод, что только для двойных смесей первой группы показатель преломления является свойством аддитивным.

В. Я. Аносов [13] относительно классификации А. Глазунова замечает, что химически не взаимодействующие компоненты дадут для показателя преломления прямую линию только в случае, если системы будут близки к идеальным, и что могут быть системы без взаимодействия, приводящего к химическому соединению, но с диссоциацией одного из компонентов при смешивании с другим и показатель преломления такой системы не даст прямой линии. Системы второй группы А. Глазунова в общем случае должны давать пересекающиеся кривые.

В. Я. Аносов предлагает свою классификацию, состоящую из четырех классов:

1. Системы, близкие к идеальным. К ним относятся системы, изученные О. М. Моргулевой. Диаграмма показателя преломления — прямые линии или очень близкие к прямым кривые.
2. Системы, у которых хотя бы один из компонентов ассоциирован. Диаграмма показателя преломления — кривая со значительной выпуклостью, обращенной к оси

состава. Но здесь В. Я. Аносов ссылается на работу Н. А. Трифонова и Г. К. Александрова [14], которые показали, что диаграмма показателя преломления двойных жидких систем, содержащих невзаимодействующие ассоциированные компоненты, принадлежащие по классификации В. Я. Аносова ко второму классу, и должны бы характеризоваться выпуклой диаграммой, в действительности имеют как выпуклые, так и вогнутые диаграммы: при выражении состава в молекулярных процентах — 29 систем дали выпуклые диаграммы, 15 — вогнутые; при выражении состава в весовых процентах большинство систем, но не все, дали выпуклые диаграммы.

3. Системы с образованием диссоциированного соединения. Диаграмма показателя преломления — кривая, обращенная от оси состава. Отклонения от аддитивности весьма значительные. Пушин и Матавули [15] нашли, что максимальное отклонение этих систем от аддитивности соответствует концентрации, очень близкой к концентрации, соответствующей химическому соединению.

4. Системы с образованием недиссоциированного в данных условиях химического соединения. На диаграмме показателя преломления имеется сингулярная точка, отвечающая этому соединению.

Некоторые авторы дают формулы для показателя преломления смесей жидкостей с числовыми коэффициентами; так, например:

Гримм [16] для смеси бензола и CCl_4 при 20° С и $\lambda = 589$ mμ дает формулу:

$$n = \frac{0{,}04009}{100}\ \text{моль\%} + 1{,}46041. \qquad (6)$$

Боцца и Галлароти [17] для водного раствора этиленхлоргидрина при 20° С и $\lambda = 589$ mμ для концентраций от 12,6 до 99,5% дают формулу:

$$n = 1{,}3330 + 0{,}001091\, p, \qquad (7)$$

где p — содержание (по весу) растворенного вещества в процентах.

Хоут [18] для раствора очень чистого глицерина в воде при 20° С и $\lambda = 589$ mμ дает формулу:

$$n = 1{,}33303 + 0{,}001124\, p + 0{,}00000605\, p^2 - 0{,}0000000555\, p^3, \qquad (8)$$

где p — содержание глицерина в растворе в весовых процентах. Эту формулу автор дает для концентрации от 0 до 44%, для концентраций выше 44% автор дает формулы с другими коэффициентами.

Основным недостатком формул (6), (7), (8) и других подобных формул является зость их применения.

Из этого разбора видно, что нет общеприменимой математически выраженной связи между показателем преломления, удельным весом и концентрацией компонентов двойных жидких систем. Нет даже общепризнанной качественной классификации двойных жидких систем.

Для определения показателя преломления смеси двух жидкостей автор предлагает следующую формулу:

$$n - 1 = d\left[\frac{n_1 - n_2}{d_1 - d_2} + \frac{\dfrac{(n_2 - 1)\, d_1 - (n_1 - 1)\, d_2}{d_1 - d_2}}{d_2 + x\,(d_1 - d_2)}\right][1 + Cx\,(1 - x)], \qquad (9)$$

где n и d — показатель преломления и плотность смеси, n_1, n_2, d_1, d_2 — те же значения для компонентов смеси; C — постоянный коэффициент для смесей двух данных жидкостей любой концентрации при определенной температуре и определенной длине волны; x — содержание в смеси (по объему) компонента со значком 1. Коэффициент C определялся путем подбора. Для доказательства применимости формулы (9) рассмотрим следующие 20 двойных жидких систем:

1. Вода — метиловый спирт [6].
2. Вода — этиловый спирт [6].
3. Вода — пропиловый спирт [6].
4. Вода — изопропиловый спирт [6].

5. Вода — диэтилдвукислый [19].
6. Вода — двухлоруксусная кислота [20].
7. Вода — серная кислота [21].
8. Этиловый спирт — метиловый спирт [22].
9. *n*-Пропиловый спирт — метиловый спирт [22].
10. Этиловый спирт — изобутиловый спирт [22].
11. Бензол — ацетон [23].
12. Скипидар — бензол [21].
13. Бензол — тетралин [24].
14. Бензол — 1-β-октиловый алкоголь [25].
15. Четыреххлористый углерод — бензол [9].
16. Хлороформ — ацетон [9].
17. Этиловый эфир — скипидар [21].
18. Этиловый спирт — никотин [26].
19. Толуол — *m*-толуидин [27].
20. Ацетон — *i*-пропанол [28].

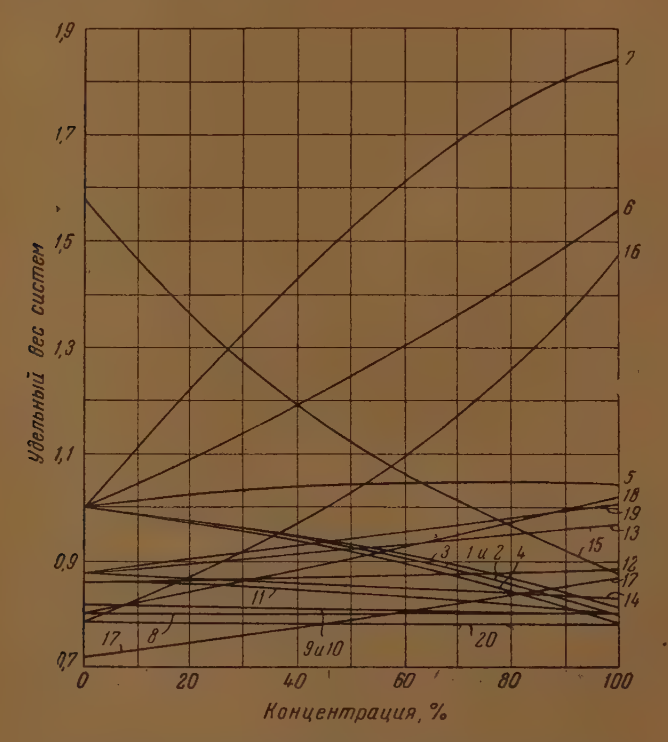


Рис. 1. Зависимость удельного веса двойных жидких систем от концентрации компонентов. Цифры на линиях обозначают номера систем

Для этих систем сделано сопоставление показателя преломления смеси наблюденного ($n_н$) и вычисленного ($n_в$) для смесей различной концентрации. Зависимость показателя преломления и удельного веса для этих систем от концентрации компонентов видна на рис. 1 и 2, где для систем *5*, *7*, *12*, *13*, *17* процентное содержание взято по объему, для остальных систем — по весу. На рисунках 100%-ной концентрации соответствует в чистом виде вещество, которое по формуле (9) имеет значок 1 и в наименовании системы стоит на втором месте.

Если содержание компонентов в системе дано в весовом отношении, то x для формулы (9) вычислялось из соотношения:

$$x = \frac{\frac{y}{d_1}}{\frac{y}{d_1} + \frac{1+y}{d_2}}, \tag{10}$$

где y — процентное содержание по весу компонента со значком 1, другие обозначения — те же, что и для формулы (9).

Для C взято значение —0,003. Максимальное значение разности для $n_в$ наблюденного и $n_в$ вычисленного — 0,00015. Здесь случай для крепости

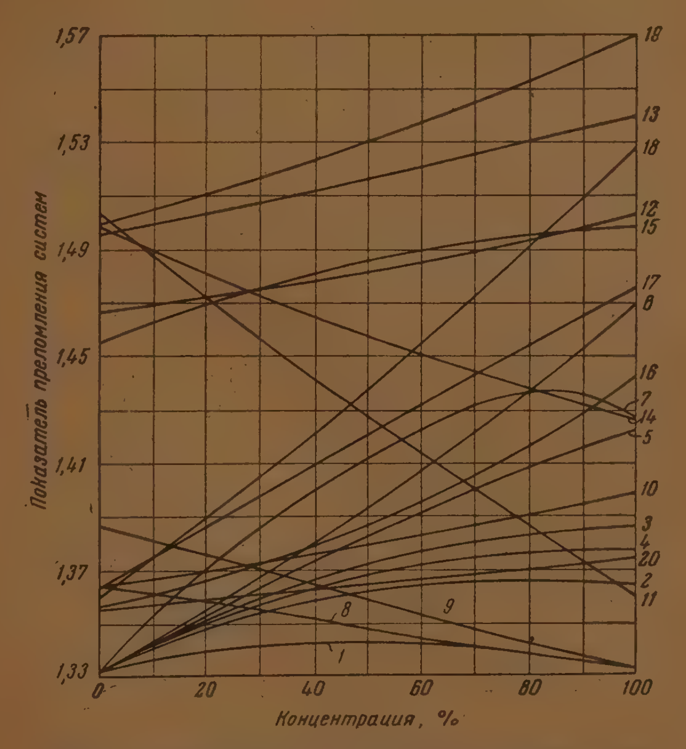


Рис. 2. Зависимость показателя преломления двойных жидких систем от концентрации компонентов. Цифры на линиях обозначают номера систем

раствора 35% исключаем, так как в определении удельного веса раствора при 35% у А. Г. Дорошевского [6], очевидно, вкралась ошибка. Это видно из того, что:

1. Закономерность изменения удельного веса раствора с изменением концентрации у А. Г. Дорошевского [6] нарушается около 35%, хотя такого нарушения по данным А. Г. Дорошевского и М. С. Рождественского [29] нет.

2. Разность в величине удельного веса для d_{15}^{15} и d_4^{15} при 35% имеет резкое отклонение.

Из этого следует, что для d_{15}^{15} при 35% надо взять значение 0,94655, и тогда вычисленный показатель преломления будет — 1, 34237 с отклонением от наблюденного показателя преломления на 0,00002.

Таблица 2

1. Вода — метиловый спирт

% содержание (по весу) метил. спирта	d_{15}^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
100,00	0,79647	1,33057	—	—
95,00	0,81070	1,33309	1,33313	+0,4
90,00	0,82468	1,33545	1,33547	+0,2
85,00	0,83815	1,33749	1,33749	0,0
80,00	0,85122	1,33925	1,33917	—0,8
75,00	0,86376	1,34067	1,34070	+0,3
70,00	0,87584	1,34179	1,34187	+0,8
65,00	0,88739	1,34272	1,34272	0,0
60,00	0,89859	1,34327	1,34337	+1,0
55,00	0,90918	1,34365	1,34369	+0,4
50,00	0,91932	1,34385	1,34377	—0,8
45,00	0,92896	1,34359	1,34358	—0,1
40,00	0,93806	1,34308	1,34312	+0,4
35,00	0,94817	1,34235	1,34296	+6,1
30,00	0,95449	1,34138	1,34137	—0,1
25,00	0,96192	1,34022	1,34012	—1,0
20,00	0,96899	1,33879	1,33870	—0,9
15,00	0,97603	1,33730	1,33720	—1,0
12,00	0,98031	1,33644	1,33629	—1,5
10,00	0,98327	1,33584	1,33573	—1,1
7,00	0,98787	1,33504	1,33491	—1,3
5,00	0,99116	1,33453	1,33443	—1,0
2,00	0,99630	1,33384	1,33376	—0,8
0 (вода)	1,00000	1,33339	—	—

Таблица 3

2. Вода — этиловый спирт

% содержание (по весу) этил. спирта	d_{15}^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
100	0,79410	1,36330	—	—
95	0,80908	1,36518	1,36508	—1,0
90	0,82290	1,36626	1,36616	—1,0
85	0,83594	1,36678	1,36673	—0,5
80	0,84843	1,36690	1,36690	0,0
75	0,86060	1,36678	1,36679	+0,1
70	0,87256	1,36645	1,36645	0,0
65	0,88436	1,36586	1,36589	+0,3
60	0,89598	1,36505	1,36512	+0,7
55	0,90743	1,36408	1,36415	+0,7
50	0,91861	1,36290	1,36293	+0,3
45	0,92946	1,36135	1,36145	+1,0
40	0,93973	1,35949	1,35962	+1,3
35	0,94922	1,35730	1,35739	+0,9
30	0,95771	1,35470	1,35464	—0,6
25	0,96513	1,35145	1,35146	+0,1
20	0,97164	1,34779	1,34785	+0,6
15	0,97767	1,34395	1,34399	+0,4
10	0,98394	1,34020	1,34015	—0,5
5	0,99120	1,33675	1,33659	—1,6
0 (вода)	1,00000	1,33345	—	—

Для C взято значение — 0,004. Максимальное отклонение наблюденного значения n от вычисленного 0,00016.

Таблица 4

3. Вода — пропиловый спирт

% содержания (по весу) пропил. спирта	d_4^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot10^4$
100	0,80757	1,3873	—	—
90	0,83072	1,3860	1,3862	+2
80	0,85143	1,3832	1,3832	0
70	0,87172	1,3797	1,3795	—2
60	0,89197	1,3756	1,3753	—3
50	0,91245	1,3706	1,3705	—1
40	0,93293	1,3652	1,3652	0
30	0,95323	1,3591	1,3593	+2
20	0,97206	1,3523	1,3523	0
10	0,98509	1,3429	1,3432	+3
0 (вода)	0,99915	1,3333	—	—

Для C взято значение — 0,005. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0,0003.

Таблица 5

4. Вода — изопропиловый спирт

% содержания (по весу) изопропил. спирта	d_4^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot10^4$
100,00	0,79938	1,3792	—	—
90,00	0,8156	1,3797	1,3797	0
80,00	0,8402	1,3785	1,3787	+2
70,00	0,8637	1,3764	1,3766	+2
60,00	0,8870	1,3736	1,3737	+1
50,00	0,9105	1,3700	1,3702	+2
40,00	0,9333	1,3655	1,3657	+2
30,00	0,9550	1,3601	1,3603	+2
20,00	0,9717	1,3522	1,3524	+2
10,00	0,9837	1,3427	1,3425	—2
0,00	0,99915	1,3333	—	—

Для C взято значение + 0,007. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0,0002.

Таблица 6

5. Вода — диэтилдвукислый

% содержания (по объему) диэтилдвукислого	$d_{17,5}$	$n_D^{17,5}$ наблюд.	$n_D^{17,5}$ вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot10^4$
0	0,9987	1,33318	—	—
30	1,0277	1,36453	1,36461	+0,8
50	1,0400	1,38407	1,38406	—0,1
70	1,0436	1,40122	1,40103	—1,9
90	1,0391	1,41518	1,41536	+1,8
100	1,0357	1,42225	—	—

Для C взято значение — 0,022. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0,00019.

Таблица 7

6. Вода — двухлороуксусная кислота

% содержания (по весу) двухлороуксусной кислоты	d_4^{18}	n_D^{18} наблюд.	n_D^{18} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,9987	1,33318	—	—
1,774	1,00693	1,33540	1,33536	—0,4
3,852	1,01622	1,33793	1,33775	—1,8
7,659	1,03299	1,34218	1,34204	—1,4
12,687	1,05633	1,34815	1,34803	—1,2
25,641	1,11794	1,36372	1,36355	—1,7
37,556	1,17723	1,37813	1,37814	+0,1
52,473	1,25973	1,39812	1,39825	+1,3
100	1,561	1,46651	—	—

Для C взято значение + 0,01. Максимальное значение разности $n_в$ наблюденного и $n_в$ вычисленного 0,00018.

Таблица 8

7. Вода — серная кислота

% содержания (по объему) серной кислоты	d_{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,99913	1,33364	—	—
11,931	1,13814	1,35782	1,35796	+1,4
26,363	1,29359	1,38169	1,38167	—0,2
44,847	1,48032	1,40653	1,40669	+1,6
68,585	1,69550	1,43083	1,43067	—1,6
100	1,84167	1,42772	—	—

Для C взято значение + 0,027. Максимальное значение разности $n_н$ наблюденного и $n_в$ вычисленного 0,00016.

Таблица 9

8. Этиловый спирт — метиловый спирт

% содержания (по весу) метил. спирта	d_4^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
100	0,79602	1,33057	—	—
89,37	0,79573	1,33390	1,33405	+1,5
78,78	0,79549	1,33740	1,33753	+1,3
67,93	0,79520	1,34115	1,34100	—1,5
58,79	0,79496	1,34422	1,34406	—1,6
50,16	0,79481	1,34697	1,34686	—1,1
38,92	0,79452	1,35070	1,35061	—0,9
25,105	0,79423	1,35517	1,35508	—0,9
18,69	0,79408	1,35718	1,35717	—0,1
9,90	0,79388	1,36010	1,36010	0,0
0	0,79367	1,36330	—	—

Для C взято значение 0. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0, 00016.

Таблица 10

9. н-Пропиловый спирт — метиловый спирт

% содержания (по весу) метил. спирта	d_n^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
100	0,79602	1,33053	—	—
95,6	0,79651	1,33312	1,33307	—0,5
90,12	0,79692	1,33603	1,33614	+1,1
65,37	0,79936	1,35002	1,35021	+1,9
59,1	0,80005	1,35394	1,35378	—1,6
40,38	0,80215	1,36423	1,36436	+1,3
31,88	0,80325	1,36900	1,36920	+2,0
21,06	0,80466	1,37518	1,37537	+1,9
11,965	0,80582	1,38036	1,38050	+1,4
0	0,80753	1,38726	—	—

Для C взято значение + 0,006. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от наблюденного 0,00020.

Таблица 11

10. Этиловый спирт — изобутиловый спирт

% содержания (по весу) изобутил. спирта	d_4^{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,79367	1,36330	—	—
6,305	0,79435	1,36542	1,36540	—0,2
12,34	0,79488	1,36734	1,36735	+0,1
29,06	0,79670	1,37295	1,37294	—0,1
49,49	0,79905	1,37995	1,37984	—1,1
59,09	0,80022	1,38312	1,38315	+0,3
68,537	0,80142	1,38644	1,38643	—0,1
100	0,80567	1,39750	—	—

Для C взято значение — 0. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ блюденного 0,00011.

Таблица 12

11. Бензол — ацетон

% содержания (по весу) ацетона	d_{16}	n_D^{16} наблюд.	n_D^{16} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
0	0,885	1,5036	—	—
9,8	0,876	1,4885	1,4887	+2
20,0	0,866	1,4723	1,4722	—1
31,0	0,856	1,4558	1,4559	+1
40,0	0,847	1,4426	1,4423	—3
49,5	0,839	1,4284	1,4283	—1
69,4	0,822	1,4011	1,4009	—2
84,7	0,810	1,3803	1,3806	+3
100	0,797	1,3609	—	—

Для C взято значение — 0,007. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от наблюденного 0,0003.

Таблица 13

12. Скипидар — бензол

% содержания (по объему) бензола	d_{15}	n_D^{15} наблюд.	n_D^{15} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н) \cdot 10^4$
0	0,86176	1,46913	—	—
19,672	0,86344	1,47427	1,47422	—0,5
39,139	0,86609	1,48000	1,47991	—0,9
59,418	0,87071	1,48697	1,48706	+0,9
79,170	0,87646	1,49478	1,49492	+1,4
100	0,88355	1,50402	—	—

Для C взято значение — 0,005. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,00014.

Таблица 14

13. Бензол — тетралин

% содержания (по объему) тетралина	d_{25}	n_D^{25} наблюд.	n_D^{25} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н) \cdot 10^4$
0	0,8736	1,49781	—	—
19,86	0,8921	1,50635	1,50638	+0,3
39,79	0,9101	1,51500	1,51492	—0,8
58,8	0,9290	1,52362	1,52370	+0,8
79,93	0,9475	1,53217	1,53227	+1,0
100	0,9661	1,54062	—	—

Для C взято значение + 0,002. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,00010.

Таблица 15

14. Бензол — 1-β-октиловый алкоголь

% содержания (по весу) алкоголя	d_{20}^{20}	n_D^{20} наблюд.	n_D^{20} вычисл. по формуле (9)	$(n_в - n_н) \cdot 10^4$
0,00	0,8788	1,5007	—	—
2,386	0,8773	1,4983	1,4985	+2
2,989	0,8767	1,4977	1,4980	+3
5,458	0,8745	1,4954	1,4955	+1
8,259	0,8722	1,4929	1,4928	—1
3,801	0,8679	1,4876	1,4877	+1
13,122	0,8618	1,4798	1,4800	+2
26,021	0,8532	1,4692	1,4694	+2
39,430	0,8453	1,4592	1,4592	0
47,807	0,8406	1,4530	1,4530	0
55,575	0,8368	1,4475	1,4477	+2
67,747	0,8308	1,4395	1,4395	0
74,473	0,8276	1,4353	1,4351	—2
82,456	0,8241	1,4304	1,4301	—3
98,098	0,8218	1,4269	1,4266	—3
9100,000	0,8215	1,4259	—	—

Для C взято значение — 0,004. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,0003.

Таблица 16

15. Четырёххлористый углерод — бензол

% содержания (по весу) бензола	d_4^{25}	n_D^{25}		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
100,000	0,87375	1,49794	—	—
83,125	0,94523	1,49420	1,49422	+0,2
68,046	1,01993	1,49030	1,49030	0,0
56,581	1,08485	1,48674	1,48666	—0,8
44,505	1,16321	1,48232	1,48242	+1,0
35,296	1,23075	1,47849	1,47847	—0,2
28,958	1,28261	1,47555	1,47570	+1,5
20,329	1,35940	1,47109	1,47098	—1,1
12,361	1,43947	1,46629	1,46618	—1,1
6,496	1,50491	1,46230	1,46225	—0,5
0,000	1,58456	1,45732	—	—

Для C взято значение $+0,009$. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,00015.

Таблица 17

16. Хлорофом — ацетон

% содержания (по весу) ацетона	d_4^{25}	n_D [illegible]		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
0,000	0,78492	1,35621	—	—
16,664	0,85146	1,36454	1,36454	0,0
33,0139	0,92905	1,37417	1,37429	+1,2
45,832	1,00050	1,38332	1,38334	+0,2
56,298	1,06789	1,39196	1,39190	—0,6
64,507	1,12763	1,39943	1,39953	+1,0
72,276	1,19082	1,40757	1,40762	+0,5
79,884	1,25927	1,41618	1,41609	—0,9
88,409	1,34501	1,42692	1,42686	—0,6
94,292	1,41066	1,43487	1,43483	—0,4
100,000	1,47993	1,44309	—	—

Для C взято значение $+0,001$. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0,00012.

Таблица 18

17. Этиловый эфир — скипидар

% содержания (по объему) скипидара	d_{15}	n_D^{15}		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
0	0,71890	1,35993	—	—
17,084	0,74607	1,38064	1,38074	+1,0
35,853	0,77387	1,40274	1,40278	+0,4
55,173	0,80134	1,42522	1,42512	—1,0
76,313	0,83111	1,44975	1,44984	+0,9
100,000	0,86176	1,47633	—	—

Для C взято значение $-0,009$. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,00010.

Таблица 19

18. Этиловый спирт — никотин

% содержания (по весу) никотина	d_4^{20}	n_D^{20}		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
0	0,7957	1,36230	—	—
14,9567	0,82506	1,38412	1,38402	—1,0
30,0268	0,85536	1,40693	1,40674	—1,9
45,0846	0,88747	1,43125	1,43109	—1,6
59,9345	0,92001	1,45589	1,45608	+1,9
74,9336	0,95358	1,48223	1,48233	+1,0
90,0945	0,98839	1,50994	1,50994	0,0
100,000	1,01101	1,52828	—	—

Для C взято значение +0,001. Максимальное значение разности между $n_в$ вычисленным и $n_н$ наблюденным 0,00019.

Таблица 20

19. Толуол — *m*-толуидин

% содержания (по весу) толуидина	d_4^{15}	n_{5893}^{15}		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
0,0	0,8715	1,49985	—	—
19,0	0,8928	1,51203	1,51214	+1,1
45,9	0,9247	1,53043	1,53037	—0,6
65,4	0,9495	1,54443	1,54436	—0,7
82,4	0,9722	1,55698	1,55701	+0,3
100,0	0,9970	1,57068	—	—

Для C взято значение +0,0022. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,00011.

Таблица 21

20. Ацетон — *i*-пропанол

% содержания (по весу) пропанола	d_4^{25}	n_D^{25}		$(n_в - n_н)\cdot 10^4$
		наблюд.	вычисл. по формуле (9)	
0	0,7855	1,3555	—	—
15,65	0,7832	1,3578	1,3580	+2
30,00	0,7818	1,3604	1,3606	+2
46,34	0,7805	1,3634	1,3635	+1
49,85	0,7807	1,3641	1,3641	0
66,90	0,7801	1,3672	1,3671	—1
85,37	0,7805	1,3711	1,3711	0
100,00	0,7813	1,3743	—	—

Для C взято значение +0,002. Максимальное отклонение $n_в$ вычисленного от $n_н$ наблюденного 0,0002.

Из приведенного выше материала по сопоставлению показателя, вычисленного по формуле (9) и наблюденного, видно, что разность между вычисленным показателем преломления и показателем преломления наблюденным не превышает 0,0002.

Наиболее полно условия наблюдения и точность определяемых величин даны для водных растворов метилового и этилового спиртов в работах А. Г. Дорошевского [6, 22] и совместной работе А. Г. Дорошевского и М. С. Рождественского [29], где дается для этих двух систем: точность в определении удельного веса от $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ и до 1—3 четвертой десятичной в отдельных случаях, и точность в определении показателя преломления $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. О точности определения крепости раствора непосредственно не сказано, но у А. Г. Дорошевского [6] есть сопоставление погрешностей собственных измерений и расхождений своих измерений и измерений Дитмара, на основании чего можно заключить, что погрешность в определении крепости раствора у Дорошевского составляет до 0,03%.

При этих условиях возможная погрешность в определении показателя преломления по формуле (9) может достигать $\pm 0{,}00020$.

Для пяти систем показатель преломления определен четырьмя десятичными знаками и для этих систем возможная погрешность в определении n по формуле (9) должна быть больше $2 \cdot 10^{-4}$. Имеющиеся расхождения для этих систем до $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ считаю находящимися в пределах возможной погрешности.

Формула (9) допускает изменение порядковых номеров компонентов, требуется только, чтобы стопроцентной концентрации соответствовали значки с номером 1.

Итак, для рассмотренных выше 20 двойных систем формула (9) является точным выражением связи между удельным весом, составом и показателем преломления этих систем.

На примерах разобранных систем видно, что формула (9) применима не только для систем, показатель преломления которых выражается прямой линией и к которым, как показала О. М. Моргулева, применима формула (5), выражающая принцип аддитивности, но и к системам, имеющим отклонение от аддитивности, в том числе к водным растворам ряда спиртов, по отношению к которым А. Г. Дорошевский показал применимость формулы Гладстона — Пульфриха [формула (4)]. Таким образом, применимость формулы (9) шире, чем других формул, в том числе формул (4) и (5).

Кроме интереса теоретического, как формула, дающая более широкое обобщение, чем предложенные до сих пор формулы, формула (9) имеет и практическое значение, так как дает возможность вычислять, т. е. определять концентрацию смеси по показателю преломления и удельному весу.

Выводы

Предлагаемая формула (9) связывает между собой показатель преломления, удельный вес и концентрацию двойной смеси жидких систем с показателями преломления и удельными весами тех же систем в чистом виде. Для доказательства применимости этой формулы рассмотрено 20 двойных систем, для которых показатель преломления наблюденный сравнивался с показателем преломления, вычисленным по формуле (9), причем сравнение показывает, что расхождение не превышает возможной погрешности.

Поступила
2. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoek, Wied, Ann. d. Phys., 112, 347, 1861.
2. Landolt, Pogg. Ann. d. Phys., 72, 545, 1864; J. Liebig's Ann. d. Chem. Suppl. 4, 1, 1865.
3. Gladstone u. Dale, Phil. Trans-Roy. Soc., London, A, 153, 321, 1863.
4. L. Lorenz, Wied. Ann. d. Phys., 11, 70, 1880; H. A. Lorentz, Wied. Ann. d. Phys., 9, 641, 1880.
5. Schuett, Zs. phys. Chem., 9, 349, 1892.

6. А. Г. Дорошевский, Физико-химические свойства водно-спиртовых растворов, Москва, 1912.
7. Pulfrich, Zs. phys. Chem., 4, 561, 1889.
8. Hess, Ann. d. Phys., 27, 589, 1908.
9. Hubbard, Zs. phys. Chem., 74, 207, 1910.
10. О. М. Моргулева, ЖРФ-ХО, ч. хим., 46, 235, 1914.
11. А. Глазунов, Изв. С.-П. политехн. ин-та, отд. техники, 21, 291, 1914.
12. Е. В. Бирон и О. М. Моргулева, ЖРФ-ХО, 45, 1985, 1913.
13. В. Я. Аносов, Изв. ин-та физ.-хим. анализа, 3, 379 и 454, 1926; Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 9, 255, 1936; Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 4-е Изд., изд-во АН СССР, 1940, стр. 422.
14. Н. А. Трифонов и Г. К. Александров, Бюлл. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, № 9, 14, 1939.
15. Puschin u. Matavuly, Zs. phys. Chem., 158, 290 (1932); 161, 341, 1932; 162, 415, 1932.
16. H. G. Grimm, Zs. phys. Chem., (A) 140, 323, 1929.
17. G. Bozza ed G. Gallaroti, Giorn. Chim. ind. appl. 13, 163, 1931.
18. L. F. Hout, Ind. Eng. Chem. 26, 329, 1934.
19. Herz u. Lorentz, Zs. phys. Chem., (A) 140, 406, 1929.
20. O. E. Frivold u. E. Rund, Avh. Norske Vidensk. Akad. Oslo, I, Mat.-naturv. kl., 12, 17, 1932.
21. Hess, Anz. Akad. Wiss. Wien, 312, 1905.
22. А. Г. Дорошевский, ЖРФ-ХО, ч. хим., 43, 46, 1911.
23. Drude, Zs. phys. Chem., 23, 267, 1897.
24. MacFarlane a. Wright, Journ. Chem. Soc., 114, 1933.
25. Техническая энциклопедия. Справочник технических величин, 8, стр. 98.
26. H. Landolt, J. Liebig's Ann. d. Chem., 189, 393, 1877.
27. Dessart, Bull. Soc. chim. Belgique, 35, 9, 1926.
28. Parks u. Chaffee, Journ. phys. Chem., 31, 443, 1927.
29. А. Г. Дорошевский и М. С. Рождественский, ЖРФ-ХО, ч. физ. 41, 977, 1909.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КЕТО-ЭНОЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Д. Н. Шигорин

В наших работах [1, 2] на основании изучения кето-энольных систем методом колебательных спектров и меченых атомов было высказано предположение о существовании в таутомерном равновесии (в жидкости) диэнольных изомеров наряду с моноэнольными. Полученные экспериментальные данные в результате этих исследований дают достаточно оснований для такого предположения. В настоящей работе продолжено решение вопроса о строении кето-энольных изомеров путем изучения интенсивности полос C = C и C = O в спектрах комбинационного рассеяния ацетоуксусного эфира и его растворов в различных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение спектров и измерение интенсивности полос производились по методике, описанной в другой нашей работе [1]. Растворы ацетоуксусного эфира снимались после 48-часового стояния с момента их приготовления. Этого времени было достаточно, чтобы в системе установилось равновесие. Выдержанным ацетоуксусным эфиром мы называем такой продукт, который после перегонки стоял не менее 48 час. Свежеперегнанный ацетоуксусный эфир получался путем вакуумной перегонки из колбы в сосуд для съемки. Последняя производилась тотчас же с широкой щелью (соответствовавшей 20 $см^{-1}$ на спектре) в течение 2—3 мин. В наших опытах состояние парообразного ацетоуксусного эфира (в отношении содержания энольной формы) воспроизводилось следующим образом.

Ацетоуксусный эфир перегонялся из колбы в сосуд для съемки, охлажденный жидким воздухом. При таких условиях пары ацетоуксусного эфира немедленно конденсировались и замерзали. Сосуд с застывшей массой вставлялся в установку для съемки, которая производилась тотчас же. Съемка производилась с широкой щелью через каждые 2—3 мин. Первые снимки получались с сильным фоном и характеризовали кристаллическое состояние продукта. Последующие снимки относились к только что расплавленному веществу. Ацетоуксусный эфир, полученный путем быстрого превращения его паров в твердое состояние и затем быстрого перевода последнего в жидкость, принимается нами за продукт, состояние которого близко к парообразному. Применяемая методика позволила нам проследить кинетику превращения энола в кетон (переход «парообразного» или свежеперегнанного в выдержанный ацетоуксусный эфир).

В этой работе, в отличие от предыдущей [1], интенсивность эталонной линии группы C = O кетонной формы принята за 9 единиц (вместо 15). Данные о количествах энольной формы в таутомерных системах заимствованы из работ Мейера [3] и Конанта [4].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений интенсивности полосы C = C энольного изомера ацетоуксусного эфира приведены в табл. 1.

В жидком выдержанном ацетоуксусном эфире интенсивность полосы C=C имеет аномально высокое значение, равное 140 единицам. В инертных растворителях при больших разведениях, свежеперегнанном и «парах» интенсивность полосы резко падает до значения 30—45 единиц. Такой ход изменения интенсивности полосы C = C энольного изомера может быть объяснен двумя причинами: 1) изменением природы взаимного влияния групп в связи с изменением характера водородной связи (межмолекуляр-

Таблица 1

Вещества	Интенсивность полосы C=C	% энола
Ацетоуксусный эфир (жидкий, выдержанный 40—45°С)	140	~ 7
Ацетоуксусный эфир свежеперегнанный	45	~25
Ацетоуксусный эфир «парообразный»	30	~50
Ацетоуксусный эфир + CH_3OH (10 мол. %)	150	6,7
То же + C_2H_5OH (10 мол %)	66	12
» + C_6H_6 (10 мол %)	72	16
» + эфир (10 мол. %)	68	27
» + CCl_4 (10 мол. %)	74	~25
» + CS_2 (13 мол. %)	80	~20
» + гексан (88 мол %)	100	9,3
» + гексан (27 мол %)	70	23
» + гексан (10 мол. %)	30	50
$H_3C—C(—O—C(=O)—CH_3)=CH—C(=O)—OC_2H_5$	35	—

ной или внутримолекулярной); 2) наличием в таутомерном равновесии (в жидкости) диэнольной формы наряду с моноэнольной.

Рассмотрим первое предположение. В энольном изомере, несомненно,

$$H_3C—C(OH)=CH—C(=O)—OC_2H_5$$

природа связей $C=C$, $C=O$, $O—H$ является особенной по сравнению с другими классами соединений. Специфичность природы этих групп обусловлена их взаимным влиянием, что нашло свое выражение в распределении электронной плотности при ее формировании. Изобразим молекулу энольной формы следующим образом:

$$\overset{\delta_2+}{H_3}\overset{-\delta_1}{C_1}—\dot{C}_2(—\overset{-}{\ddot{O}}—H^+)—\dot{C}_3H—\dot{C}_4(=\overset{-}{\dot{O}})—\overset{-}{\ddot{O}}—C_2H_5$$

где · — π-электроны, плюс (+) и минус (—) обозначают уменьшение и увеличение электронной плотности соответствующих атомов. Основываясь на представлениях, развитых в других наших работах [5], мы считаем, что π-электрон атома C_2 одновременно образует взаимодействие не только с атомом C_3 (главным образом), но и в известной мере с атомами C_1 и кислородом за счет отрицательного заряда и «неподеленной» пары электронов (кислорода). Это приведет к уменьшению электронной плотности в связях $C—H$ (группы CH_3) и $O—H$, т. е. увеличению полярности этих связей; с другой стороны, — к ослаблению взаимодействия атомов C_2 и C_3. В ре-

зультате этого взаимодействие атомов C_3 и C_4 несколько усилится, что, в свою очередь, приведет к ослаблению взаимодействия C_4 с кислородом. Вследствие этого, карбонильная группа становится более полярной.

Качественное рассмотрение изменения электронной плотности в молекуле приводит нас к заключению, что при включении группы OH в систему $C = C - C = O$ делает ее более «жесткой» в смысле распределения электронной плотности (происходит изменение $\pi \rightarrow \sigma$). Связи в группах CH_3, $C = C$, $C = O$ и $O - H$ в результате взаимного влияния становятся более полярными («жесткими»). Изменение поляризуемости системы

$$\underset{HO}{\diagdown}C = C - C = O$$

при воздействии возбуждающего света может оказаться равным или даже меньшим, чем в случае

$$>C = C - C = O.$$

Известно, что интенсивность линии комбинационного рассеяния связана с изменением поляризуемости системы при колебании. На основании сказанного мы можем сделать заключение, что интенсивность полосы, характеризующей валентное колебание $C = C$ в системе

$$\underset{OH}{\overset{\diagdown}{C}} = \overset{/}{C} - \underset{O}{\overset{\|}{C}} - ,$$

не может быть больше интенсивности полосы $C = C$ в системе

$$\underset{R}{\diagdown}C = \overset{/}{C} - C = O.$$

К сожалению, мы не имеем ни одного опытного факта, где сопоставлялась бы интенсивность полос

$$\overset{H}{\underset{OH}{}}C = C\overset{H}{\underset{H}{}} \quad и \quad \overset{H}{\underset{R}{}}C = C\overset{H}{\underset{H}{}}$$

Однако исследованы соединения с другими группами, по характеру взаимодействия близкими к рассмотренным нами.

По данным П. П. Шорыгина [6] интенсивность полосы $C = C$ в различных соединениях, содержащих изолированную двойную связь, равна 30 единицам. По данным того же автора интенсивность полосы $C = C$ в 1,1-дихлорэтилене и 1,2-дихлорэтилене (транс) составляет 25 единиц.

В дихлорэтилене осуществляется взаимное влияние групп, которое по характеру аналогично взаимному влиянию групп OH и $C = C$ (электронная плотность изменяется в направлении $\pi \rightarrow \sigma$).

В молекуле дихлорэтилена

$$\overset{-\delta}{\underset{\times\times}{Cl}}\diagdown\overset{1}{C} - \overset{2}{C}\diagup^{H}_{\diagdown H} \qquad \overset{-\delta}{\underset{\times\times}{Cl}}\diagup$$

π-электрон атома C_1 одновременно взаимодействует не только с атомом C_1, но и с атомами хлора.

Подтверждением правильности сделанного выше заключения является также тот факт, что интенсивность полосы $C = C$ O-ацетата ацетоуксусного эфира равна 25 единицам. Наконец, в работе А. Х. Халилова и П. П. Шорыгина [7] рассматриваются два случая, которые могут служить косвенным подтверждением сделанного заключения. Оказывается, что в дибензиле наблюдается резкое усиление интенсивности частот бензольного кольца 1000 и 1600 $см^{-1}$, в то время как в дифениловом эфире наблюдается значительно меньшее усиление. По данным этих авторов в винилфениловом эфире наблюдается незначительное усиление полосы 1600 $см^{-1}$

бензола и полосы С = С, а в винилацетате и фенилацетате интенсивность группы С = О практически равна интенсивности в этилацетате. Как следует истолковать эти данные? Усиление интенсивности может не наблюдаться (или даже возможно ослабление) при наличии сильного взаимного влияния атомов групп. И наоборот, при слабом взаимном влиянии атомов, групп в молекуле может наблюдаться значительное повышение интенсивности. Дело в том, что в интенсивности полос в спектре комбинационного рассеяния проявляется не столько сила взаимного влияния атомов групп, сколько его характер. Взаимное влияние групп в дибензиле не связано с резким усилением полярности групп — оно не приводит к «жесткому» рассредоточению электронной плотности в молекуле.

В молекуле дибензила, которую можно изобразить следующим образом: π-электроны атома C_1 одновременно взаимодействуют не только

с π-электронами соседних атомов бензольного кольца, но в известной мере и с атомами C_2 и C_3, что способствует сосредоточению электронной плотности у последних за счет уменьшения электронной плотности в связях С — Н (групп CH_2). Повидимому, увеличение электронной плотности в области атомов C_2 и C_3 приводит к усилению их взаимодействия. Таким образом возникает непрерывная взаимодействующая цепь от одного фенильного кольца к другому. При таком характере взаимодействия деформация электронного облака молекулы (изменение поляризуемости) при взаимодействии возбуждающего света будет облегчена, что и служит причиной усиления интенсивности полос. В кислородсодержащих соединениях взаимное влияние групп имеет иной характер. Например, введение кислорода вместо группы CH_2 в молекулу дифенилметана приводит к резкому усилению полярности связей, к «жесткому» рассредоточению электронной плотности в молекуле, что видно из формулы:

Несомненно, что взаимное влияние групп в дифениловом эфире выражено сильнее, но в силу своего характера слабее проявляется в изменении интенсивности соответствующих полос в спектре комбинационного рассеяния. Яркой иллюстрацией к сказанному может служить сопоставление систем С = С — С = С ($I_{C=C}$ = 300 единицам) и С = С — С = О ($I_{C=C}$ = = 45 единицам). В первом случае все изменения в основном связаны с перераспределением π-электронной плотности, а во втором — с деформацией π-электронной плотности в направлении $\pi \rightarrow \sigma$. Повидимому, для полной характеристики взаимного влияния атомов, групп в молекуле необходимо сопоставлять одновременно интенсивности тех же полос, наблюдаемых в спектре комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, так как они в совокупности будут передавать обе стороны явления.

Приведенные факты и рассуждения могут служить некоторым доказательством того, что интенсивность полосы C = C в системе

$$\begin{array}{c} \quad\quad H \quad R_1 \\ \diagdown \quad | \quad\; | \\ C=C-C=O \\ | \quad\quad\quad\quad \\ R \quad\quad\quad\quad \end{array}$$

не может значительно измениться, если радикал R заменить на группу OH. Включение гидроксильной группы в межмолекулярную водородную связь может лишь привести к усилению взаимного влияния групп, к еще большему усилению их полярности, к еще большему рассредоточению электронной плотности (к увеличению «жесткости» электронного облака молекулы). Однако в нашем случае при образовании внутримолекулярной водородной связи эти явления будут выражены слабее, чем при образовании в межмолекулярной водородной связи. В молекуле с внутримолекулярной водородной связью

$$\begin{array}{c} \quad\quad H \quad\quad\quad \\ \quad\quad / \quad\; / R \\ R-C=C-C \quad \\ | \quad\quad\quad \| \\ O \quad\quad\quad O \\ \diagdown \; H \cdots \diagup \end{array}$$

возникающее π-взаимодействие в кольце благоприятствует увеличению поляризуемости молекулы, что, повидимому, является причиной того, что интенсивность полосы C = C в этом случае не снижена.

Таким образом, увеличение интенсивности полосы C = C в энольном изомере ацетоуксусного эфира нельзя объяснить спецификой взаимного влияния групп HO — C = C — C = O в молекуле. Высокое значение интенсивности полосы C = C в жидких энольных изомерах ацетоуксусного эфира и его производных можно объяснить тем, что они содержат в равновесной системе не только моноэнольные формы, но и диэнольные. В жидком ацетоуксусном эфире в таутомерном равновесии могут находиться следующие формы:

$$H_3C-CO.CH_2.CO.OC_2H_5 \rightleftarrows CH_2=\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH=\underset{OH}{\underset{|}{C}}=OC_2H_5 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=CH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OC_2H_5.$$

Наличием изомера с диеновой системой связей C = C — C = C можно объяснить значительное повышение интенсивности полосы C = C. Известно, что интенсивность полосы C = C в системе связей C = C — C = C в 6—7 раз больше интенсивности этой полосы в группе связей C = C — C = O [6].

Уменьшение интенсивности полосы C = C энольного изомера в парообразном, в свежеперегнанном состоянии и в слабых растворах инертных растворителей объясняется сильным смещением равновесия в сторону образования моноэнольной формы. Это происходит потому, что в этих условиях в энольном изомере образуется прочная внутримолекулярная водородная связь, что делает моноэнольную форму термодинамически более выгодной [8]. Ход изменения относительной интенсивности полосы C = C энольного изомера и C = O кето-формы при переходе от свеже-

перегнанного ацетоуксусного эфира к выдержанному ацетоуксусному эфиру также подтверждает предположение о существовании диэнольных форм. Изменение соотношения интенсивностей полос 1742 см$^{-1}$ (C = O кето-формы) и 1632 см$^{-1}$ (C = C энольной формы), при переходе от свежеперегнанного к выдержанному ацетоуксусному эфиру показывает, что при этом переходе постоянное отношение интенсивностей указанных полос достигается в течение 30—33 мин. при температуре 40—45° C. При этом, коэффициент интенсивности полосы C = C растет от 45 до 140 единиц. С другой стороны, известно, что переход энольной формы в кетонную совершается очень медленно. Так, по данным К. Мейера переход от системы (в жидкости) с содержанием 18,54% до содержания 10,36% происходит за 40 час. при температуре 15° C [3]. Быстрое достижение постоянного соотношения относительных интенсивностей полос C = C и C = O (кето-формы) при условии, что таутомерное равновесие устанавливается медленно, можно объяснить тем, что при переходе от свежеперегнанного ацетоуксусного эфира к выдержанному в жидкости происходят одновременно два процесса: уменьшение общего содержания энола (что должно сопровождаться относительным возрастанием интенсивности полосы C = O кето-формы и падением относительной интенсивности полосы C = C) и увеличение относительного содержания диэнола в системе за счет уменьшения количества моноэнола, что должно сопровождаться увеличением интенсивности полосы C = C. Таким образом, с одной стороны, падение общего содержания энола приводит к понижению интенсивности полосы C = C, а относительное увеличение диэнола (за счет моноэнола) — к ее возрастанию. Этим можно объяснить быстрое достижение постоянного соотношения относительных интенсивностей полос C = O (кето-формы) и C = C в таутомерной системе, когда равновесие еще не достигнуто. Можно было думать, что действие света ускоряет таутомерное превращение. Опыт этого не подтвердил. Таким образом, совокупность рассмотренных фактов дает основание предполагать о существовании диэнола в таутомерном равновесии.

Мы уже говорили, что существующие химические факты не могут служить опровержением сделанного предположения. Правда, нужно искать новые химические факты, подтверждающие существование диэнолов. Известные химические реакции могут осуществляться через моноэнольную форму. В условиях некоторых химических реакций смещение равновесия может происходить весьма быстро.

О теории таутомерных превращений

В настоящее время принята ионная теория таутомерных превращений [9]. Сущность этой теории состоит в том, что в определенной группе молекулы происходит отщепление протона с образованием так называемого «мезомерного» иона. Далее, якобы в результате электронных перемещений в «мезомерном» ионе создаются условия для присоединения протона к новому месту с образованием новой частицы. Так, например, в случае кето-энольной таутомерии:

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \Big[R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overline{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R_1-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{|}}{C}-R_2 \rightleftarrows R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-R_2\Big] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightleftarrows R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R_2.$$

В этой теории предполагается обязательный распад молекулы, способной к таутомерному превращению, на ионы (протон и «мезомерный» ион),

и все факторы, влияющие на скорость превращения и на его равновесие, рассматриваются с точки зрения их влияния на образование указанных ионов. Причем распад молекулы на ионы трактуется как исключительно внутримолекулярный процесс. Считается, что внутренним фактором, обуславливающим распад молекулы на ионы, является так называемый «таутомерный эффект». Эта точка зрения отражает неправильные представления о природе химического строения, базирующиеся на абсолютизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей. Она содержит известные пороки, характерные для «теории резонанса» и несовместима с теорией химического строения А. М. Бутлерова. В том случае, если даже молекула действительно распадается частично на ионы, то причиной этого не являются только одни внутренние факторы и, тем более, не «таутомерный» («электромерный») эффект. В действительности подобные явления нужно рассматривать как результат наложения внутренних и внешних причин. В изолированной молекуле имеются группы атомов, имеющие бо́льшую или меньшую ненасыщенность, бо́льшую или меньшую полярность. Неравномерное распределение электронной плотности в молекуле в известной мере предопределяет ее поведение при взаимодействии с другими молекулами. С другой стороны, взаимодействие молекул между собой (в смысле межмолекулярного взаимодействия) приводит к некоторому (а иногда и существенному) перераспределению электронной плотности, в результате чего могут произойти коренные качественные изменения реагирующих частиц. Диссоциация жирных кислот на ионы осуществляется в определенных условиях (среда, температура) несмотря на то, что уже в самой молекуле кислоты имеются условия, способствующие образованию сильно полярной связи O — H.

Таким образом, отщепление водорода в виде протона имеет свое основание в природе данной молекулы, но для реализации этого необходимы определенные условия. В частности, кислота может диссоциировать в водном растворе, и это не случайно, так как образовавшийся протон может быть устойчив лишь в этих условиях при взаимодействии с молекулами воды. Неизбежной стадией образования ионов является возникновение промежуточного комплекса; в данном случае этому способствует образование водородных связей:

$$RCOOH + H_2O \rightleftarrows R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H\cdots O\begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix} \end{matrix} \rightleftarrows R-C\begin{matrix} \overset{-}{O} \\ \overset{-}{O} \end{matrix} + H-\overset{+}{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

В этом процессе никакого «мезомерного» иона строения

$$\underset{\underset{O^-}{|}}{R-C}=O \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overline{O}$$

не образуется.

В действительности, в ионе $RCO\overline{O}$ приобретенный электрон в равной мере принадлежит обоим атомам кислорода, а π-электрон атома углерода одновременно взаимодействует с обоими атомами кислорода, что приводит к образованию иона с равноценными связями.

$$R-C\begin{matrix} \overset{-}{O}\ ^{e}/_{2} \\ \overset{-}{O}\ ^{e}/_{2} \end{matrix} \quad \text{или} \quad R-C\begin{matrix} \diagup \overset{-}{O}\ ^{e}/_{2} \\ \diagdown \overset{-}{O}\ ^{e}/_{2} \end{matrix}$$

Если бы в действительности таутомерные процессы протекали через ионную стадию, то их можно было бы рассматривать аналогичным образом.

Рассмотрим, каким должен быть «мезомерный» ион в рассматриваемом случае. Структура «мезомерного» иона согласно «резонансным» представлениям следующая:

$$\underset{\underset{O}{\|}}{R_2-C}-\underset{\underset{H}{|}}{\bar{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_1 \rightleftarrows R_2-\underset{\underset{^-O}{\|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_1 \rightleftarrows R_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\bar{C}H=\underset{\underset{O^-}{|}}{C}-R_2.$$

Предположение об образовании «мезомерного» иона основано, как было сказано выше, на несостоятельном представлении о «делокализации» отрицательного заряда и двойных связей, поочередному пребыванию электрона или связей то в одном, то в другом месте молекулы.

Никаких чередующихся перемещений отрицательного заряда (электрона) по связям в ионе нет. Если бы и образовался такой ион, то приобретение углеродным атомом метиленовой группы отрицательного заряда (электрона) привело бы к коренному перераспределению электронной плотности в частице как целом. Взаимодействие π-электронов атомов C_1 и C_3 с атомом C_2 (несущим отрицательный заряд) значительно усилится, а с π-электронами атомов кислорода ослабнет, что приведет к значительной ненасыщенности у последних. Ион такого рода может быть изображен следующим образом:

H, 2, C, R_1, 1, 3, R_2— C, C, $O_{-\delta}$, $O_{-\delta}$

Ионная теория таутометрии в значительной степени была основана на предположении, что присоединение протона в другое место молекулы требует заранее подготовленной свободной валентности. Этому представлению полностью и соответствует «резонансная» структура «мезомерного» иона. Таким образом, в основе ионной теории таутомерии лежало ложное формалистическое начало, которое нашло свое отражение в «теории резонанса».

Какова же действительная природа таутомерного процесса? Рассмотрим для примера случай кето-энольной таутомерии:

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2,$$

и прежде всего ответим на вопрос: почему атомы водорода в метиленовой группе являются активными?

Представим молекулу дикетона в следующем виде:

$+\delta$ H, 1, 2, R_1— C —C, R_2, 3, C, O, $^+$H, O

Мы предполагаем, что π-электроны атомов углерода C_1 и C_3 движутся в поле трех соседей и образуют с ними одновременно определенное взаимодействие. Это приводит к увеличению ненасыщенности атомов кислорода,

а также к усилению взаимодействия атомов углерода 1—2 и 2—3, что, несомненно, приведет к большему смещению электронов атомов водорода, т. е. к увеличению полярности связи С—Н в метиленовой группе. Те же факторы, а именно: изменение характера движения π-электронов и смещение σ-электронов вдоль цепи, обуславливают активность атомов водорода в метиленовой группе дикетона. Процесс превращения кетона в энол (если мы исходим из чистого кетона) происходит, повидимому, через образование следующего комплекса:

$$\longrightarrow 2\,R_1CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(=O)\cdot R_2$$

Две молекулы кетона взаимодействуют между собой посредством групп, обладающих наибольшей полярностью и ненасыщенностью. Таким образом, в превращении участвует молекула как целое. Наши исследования [10—13] спектров поглощения кето-энольных систем в инфракрасной области показывают наличие полосы с максимумом ~ 2700 см$^{-1}$. Эта полоса с большой вероятностью может быть истолкована как полоса, характеризующая группу CH_2 в дикетоне, участвующую в образовании комплекса. Итак, превращение, повидимому, происходит через комплекс, образованный за счет водородных связей.

Мы выше говорили, что протон в растворах может существовать лишь во взаимодействии с другими молекулами. Допустим, что образовался протон в системе:

$$R-C(=O)-CH_2-C(=O)-R_2 \rightarrow \overset{+}{H} + [A]^-.$$

Образовавшийся протон тотчас же, повидимому, будет взаимодействовать с карбонильной группой кето-формы

$$R-C(=O^+\!-H)-CH_2-C(=O)-R_2 \qquad (C)$$

Далее, для того чтобы произошло образование энольной формы, необходимо, повидимому, взаимодействие образовавшегося катиона «С» с анионом «А»:

$$H_3C-C(=O)-C(H)=C(R)-O^{\ominus}\cdots H-C(H)(C(=O)R_2)-C(R_1)=\overset{+}{O}-H$$

Таким образом, с другой стороны, ионная теория таутомерных превращений, с точки зрения современных представлений, складывается из двух формальных, ничем не обоснованных фактов. В настоящее время достаточно обоснованным может считаться то представление, что процесс переноса атома водорода происходит через образование (при помощи водородных связей) активного комплекса. Известно, что образование активного комплекса снижает энергию активации процесса. Следовательно, образование соответствующих комплексов неизбежно. Теперь возникает вопрос, распадается ли сначала этот комплекс на ионы, которые, соединившись, потом дадут ожидаемое превращение, или это произойдет в одном сложном акте? В общем случае характер превращения зависит от условий протекания реакции. Например, в жидкости, на основании наших спектроскопических исследований кето-энольных систем, можно предполагать, что процесс превращения происходит в одном сложном акте. В действительности частицы реагируют как целое. Ионная теория таутомерных превращений кетона в энол есть формиальная схема разложения единого реального процесса на условные такты и ничего больше. Формализм существующей ионной теории таутомерии находит свое проявление также в необоснованном распространении псевдомерии на широкий круг реакций органической химии.

Иногда делается необоснованное постулирование таутомерного процесса для объяснения химического поведения веществ вследствие того, что не учитывается взаимное влияние атомов, групп и образование активного комплекса через водородные связи. Хотя существование активного комплекса в общем случае не является достаточным условием для возникновения таутомерного акта, но его образование сильно влияет на химическое поведение вещества. Например, в случае α-аминопиридина, окси- и аминоазосоединений и т. п. правильный анализ природы взаимного влияния атомов, групп, учет влияния внутримолекулярной и межмолекулярной водородных связей на химическое строение молекул делают излишним предположение о таутомерии в этих соединениях.

Рассмотрим другой крайний случай превращения энольной формы в кетонную. Строение энольного изомера ацетилацетона может быть изображено следующей формулой:

В этой молекуле π-электрон углеродного атома C_2 одновременно взаимодействует с π-электроном атома C_3 и в значительной мере с кислородом гидроксила, а также с атомом C_1. В результате этого взаимодействие C_2 с C_3 будет несколько ослаблено, атом углерода метильной группы C_3 приобретает некоторую ненасыщенность, поэтому полярность связи C_3 — H не только не увеличивается, но и несколько уменьшается. В свою очередь, π-электрон атома углерода C_4 одновременно взаимодействует с π-электроном атома кислорода, а также в некоторой мере с углеродами C_5 и C_3.

Атом кислорода становится значительно ненасыщенным вследствие сильной электрической поляризации в группе CO, что связано со смещением σ-электронов. В области атома углерода C_4 электронная плотность уменьшена. Это, повидимому, приведет к тому, что π-электронное облако атома C_4 будет заметно деформировано и прочнее связано с ядром. Послед-

нее обстоятельство в какой-то мере ослабит взаимодействие π-электрона атома C_4 с атомами C_3 и C_5. Строение энола на языке штрихов можно изобразить так:

Из произведенного качественного анализа распределения электронной плотности в энольном изомере следует, что атом C_3 обладает определенной ненасыщенностью и может поэтому быть активным центром в образовании комплекса.

В случае превращения энола в кетон весьма вероятно образование следующего комплекса:

т. е. π-комплекса. Взаимное превращение энола в кетон, и обратно, может протекать через образование комплекса:

В качестве примера можно также привести превращение кетоформы ацетона в энол:

→ 2 энола

В других системах, например, амидинных, триазеновых, где вообще нет никаких оснований предполагать об образовании ионов, механизм таутомерных превращений может быть представлен следующим образом:

В активном комплексе, образовавшемся посредством водородных связей, проявляются не только те тенденции, которые уже имеются в отдельной молекуле, но и их дальнейшее развитие.

Под влиянием взаимодействия через водородные связи активность соответствующих мест в молекулах увеличивается. Образование различных комплексов в таутомерных системах в жидком состоянии нами было подтверждено экспериментально [10—13]. Как известно, таутомерное превращение происходит в парах и в разбавленных растворах инертных растворителей (гексан, гептан, CCl_4, CS_2 и др.). Этот важный факт явно противоречит ионной теории таутомерных превращений, так как ни о какой диссоциации на ионы в таких условиях говорить не приходится.

Сторонники ионной теории таутомерии обычно принимают известные факты — медлительность протекания реакции в растворителях с малой диэлектрической постоянной и увеличение скорости превращения в растворителях с большой диэлектрической постоянной как доказательство последней. Эти факты не могут служить однозначным доказательством ионного механизма таутомерных превращений во всех случаях и вне зависимости от условий протекания реакции. Они, скорее, подтверждают представление о превращении через образование активных комплексов посредством водородных связей. С последней точки зрения, медлительность реакции таутомерного превращения вполне естественна в силу сложности образующихся комплексов. Трудность образования подобного рода комплексов (о которых речь шла выше) будет расти с увеличением инертности растворителя (т. е. с уменьшением диэлектрической постоянной) и его концентрации. Такие растворители, как гексан, CCl_4, CS_2, сами не образуют с молекулами таутомерной системы никаких комплексов, они лишь способствуют разрушению сложных комплексов, образованных межмолекулярными водородными связями, и увеличивают концентрацию одиночных молекул.

Этот вопрос подробно рассмотрен в наших работах по исследованию колебательных спектров кето-энольных систем [10 — 13]. В парах реакция превращения протекает, повидимому, на стенке сосуда через образование соответствующих комплексов. Увеличение скорости реакций в растворителях с большей диэлектрической постоянной—таких, как вода, спирт и др., объясняется тем, что эти вещества сами непосредственно участвуют в образовании необходимых комплексов. Допустим, что кето-энольное превращение происходит в водном растворе, какова при этом роль воды?

Превращение кетона в энол в присутствии воды можно представить следующим образом:

```
      H3C
         \
   H      C=O
    \    /
     C      CH3
   ×  \    /
  H     C        ——→ энол + вода
  :     ‖
  O     O
 / ×  .·
H     H
```

а превращение энола в кетон так:

```
              O
              ‖
    H         C—CH3
     \       /
      C═C—CH3
    .·    |
  H H     O      ——→ кетон и H2O
   \+   ×
    O····H
```

Однако существование таких комплексов в водном растворе не исключает образования некоторого числа соответствующих ионов. Концентрация ионов в этих условиях будет сильно зависеть от pH раствора. Поэтому в кислых или щелочных водных растворах протекание таутомерного процесса через соответствующие ионы становится реальностью. С точки зрения ионной теории таутомерии, совершенно невозможно объяснить чрезвычайно важный вопрос о направленности превращения в различных средах. Известно, что в растворителях с малой диэлектрической постоянной—инертных растворителях (гексан, CCl_4, CS_2 и др.) — реакция направлена в сторону образования энола. Это совершенно ясно с точки зрения образования комплексов. В таких растворителях, как мы уже говорили (это подтверждено экспериментально [10—13]), происходит распад сложных комплексов, образованных межмолекулярными водородными связями, с образованием одиночных молекул. В таких условиях в энольной форме вновь образуется или упрочняется внутримолекулярная водородная связь, которая в жидкости была разрушена соседними молекулами или частично ими ослаблена, поэтому энольная форма становится энергетически выгодной.

В полярных растворителях (с большой диэлектрической постоянной) — таких, как вода, спирт и др., образуются сложные комплексы посредством межмолекулярных водородных связей. В образовании последних также принимают участие молекулы растворителя. Такие растворители, как вода, спирты (CH_3OH, C_2H_5OH) и др., более охотно образуют комплексы с кетоном, так как взаимодействие группы OH с сильно полярными группами CO сопровождается большим выделением энергии:

```
H3C     CH2     CH3
   \   /   \   /
    C       C
    ‖       ‖
    O       O
    :       :
H   H       H   H
 \ /         \ /  ··
  O           O
               ··
```

В силу этого в H_2O, CH_3OH и др. превращение со значительной скоростью направлено в сторону образования кетона. В общем случае механизм таутомерных превращений зависит от характера системы и условий протекания реакций (среды, агрегатного состояния и др.). Поэтому ионная теория таутомерии, не учитывающая возможности взаимного превращения форм через образование активных комплексов и условий протекания реакции, становится формальной теорией, не отвечающей современным данным химии и физики. Таутомерное превращение, идущее через образование соответствующих ионов, является лишь частным случаем, реализующимся при определенных условиях.

ВЫВОДЫ

Измерена интенсивность полосы C = C энольного изомера ацетоуксусного эфира в различных состояниях и растворах. На основании полученных данных сделано предположение о существовании диэнольного изомера в таутомерном равновесии (в жидкости) наряду с моноэнольным. Рассмотрен вопрос о связи природы взаимного влияния атомов, групп в молекулах с изменением интенсивности полос в спектрах комбинационного рассеяния света. Рассмотрена теория таутомерных превращений, основанная на образовании комплексов, через водородную связь.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 395, 1950.
2. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 560, 1953.
3. K. Meyer, Ann. d. Chem., 380, 212, 1911.
4. I. Conant a. A. F. Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 4039, 1932.
5. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 77,3, 1951; Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
6. П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физич., 12, 576, 1948.
7. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ДАН, 7, 1177, 1951.
8. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 24, 932, 1950.
9. Дж. В. Бекер, Таутомерия, ОНТИ, 1937.
10. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 24, 505, 1949.
11. Д. Н. Шигорин, Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, 23, 241, 1942.
12. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 33, 924, 1950.
13. Д. Н. Шигорин и А. П. Сколдинов, Журн. физ. химии, 24, 955, 1950.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КАЛЬЦИЯ С АЗОТОМ

В. А. Шушунов и Ю. Н. Барышников

При исследовании кинетики реакции сплавов некоторых металлов с парами галоидалкилов [1] было обнаружено наличие отрицательного температурного коэффициента скорости. Такая аномальная зависимость скорости химической реакции от температуры в цитированной работе трактуется как следствие образования промежуточных соединений в процессе топохимического превращения.

Несколько позднее такое же явление было обнаружено при взаимодействии калия с окисью углерода [2].

С целью исследования этого весьма интересного явления в других химических реакциях мы изучили кинетику взаимодействия кальция с азотом.

Методика эксперимента

Приготовление и очистка исходных веществ. Для исследования кинетики реакции кальция с азотом мы пользовались металлом, способ очистки которого описан нами раньше [3]. Азот мы получали путем термического разложения азида натрия. Так как разложение NaN_3 протекает с образованием только металлического натрия, собирающегося в ловушке, и азота, то при этом не требуется никакой дополнительной очистки газа:

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2, \qquad (1)$$

Разложение азида натрия производилось нами при его нагревании до 300—400° С в стеклянной трубке, из которой предварительно был эвакуирован воздух. Для удаления адсорбированных газов и паров воды реакционный сосуд с NaN_3 нагревался до 150—200° С при постоянной откачке масляным форвакуумным насосом. Когда откачка была закончена, трубка с азидом осторожно нагревалась в пламени газовой горелки до заметного разложения соли, что легко было обнаружить по выделению азота. Выделившийся газ собирался в колбу до давления в 650—700 мм рт. ст., откуда он расходовался по мере потребности.

Аппаратура и порядок проведения опытов были такие же, что и при исследовании кинетики реакции кальция с водородом [3].

Результаты эксперимента

а) Характер протекания процесса. Реакция кальция с азотом выражается следующим химическим уравнением:

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2. \qquad (2)$$

Наличие нитрида кальция легко обнаружить по выделению аммиака при разложении Ca_3N_2 водой:

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 2NH_3 + 3Ca(OH)_2. \qquad (3)$$

Сравнительно быстрое взаимодействие кальция с азотом в наших опытах происходило уже при 300° С. Если же мы повышали температуру еще на 100—150° С, то процесс протекал значительно быстрее.

Скорость реакции кальция с азотом мы измеряли так же, как и в случае его взаимодействия с водородом [3], по падению давления газа. Падение давления азота в начале реакции было медленным (период индукции),

затем оно ускорялось, его скорость достигала максимального значения, после чего она постепенно уменьшалась. На рис. 1 построены две кинетические кривые, показывающие, как происходит падение давления газа со временем реакции. Если для реакции был взят продажный кальций без дополнительной очистки, то при этом наблюдалась исключительно отчетливая локализация процесса. Так, в области изменения температуры от 300 до 600° С мы наблюдали полное превращение куска такого металла объемом около 1 см³ в результате образования и развития всего лишь 3—5 зародышей новой фазы. Следует отметить далее тот факт, что вследствие реакции давление азота всегда понижалось практически до нуля при любых температурах опытов. Это указывает на большую термическую стабильность образующихся химических соединений.

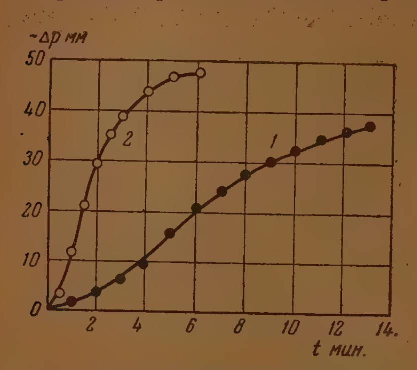


Рис. 1. Падение давления азота со временем реакции $Ca + N_2$. Кривая *1* снята при 345°, кривая *2* — при 372° С. $p_0 = 50$ мм рт. ст.

Для оценки скорости реакции мы пользовались измерением периодов индукции, а также вычислением констант скорости. За период индукции в данном случае нами принималось время, за которое давление газа, в результате взаимодействия кальция с азотом, понижалось на 2 мм рт. ст. Как и следовало ожидать, период индукции закономерно изменялся с давлением газа и температурой.

б) Зависимость периода индукции от давления азота. Мы изучали зависимость $\tau = f(p)$, изменяя давления от 25 до 200 мм рт. ст. При этом нами было установлено, что с ростом давления газа период индукции закономерно сокращается. На рис. 2 по экспериментальным точкам проведена кривая *1*, показывающая изменение величины периода индукции с давлением азота. Зависимость периода индукции от давления газа удовлетворительно описывается следующим эмпирическим уравнением:

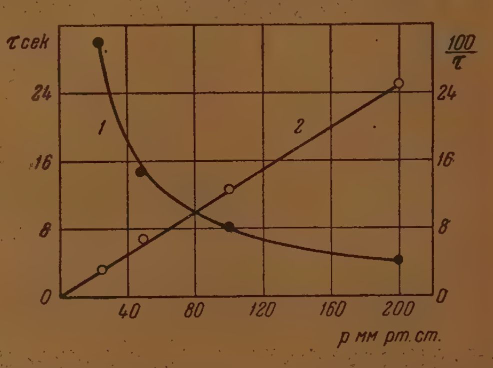


Рис. 2. Зависимость периода индукции от давления азота. Шкала по ординате для кривой *1* слева, для прямой *2* — справа. $T = 390°$ С.

$$\frac{1}{\tau} = Ap, \tag{4}$$

где A — постоянная величина, а p — начальное давление азота. Справедливость формулы (4) можно видеть из того же рис. 2, где прямая *2* проведена через экспериментальные точки, нанесенные на график в координатах $\frac{100}{\tau}$ и p. Как видно из рисунка, экспериментальные точки близко расположены от прямой *2*, проходящей через начало координат и выражающей линейную зависимость величины, обратной периоду индукции, от давления.

в) Влияние температуры на скорость реакции. Мы изучили температурную зависимость скорости реакции кальция с азотом в широком интервале изменения температуры. Было установлено, что при более низкой температуре (примерно до 430° С) реакция протекала с самоускорением, а выше 430° С — без автокатализа. Повышение температуры от 330 до 420° С сопровождалось сильным сокращением периода индукции реакции. Дальнейшее нагревание, однако, уже не только не увеличивало скорости превращения, но даже ее понижало.

Полученные нами результаты исследования температурной зависимости периодов индукции представлены в виде графика на рис. 3. На рис. 4

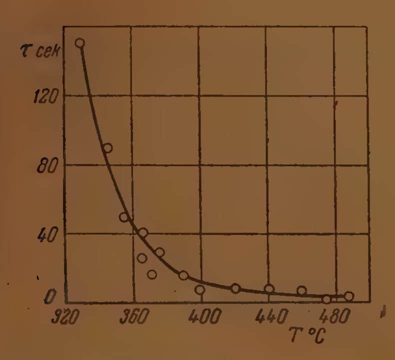


Рис. 3. Зависимость периода индукции от температуры. $p_0 = 50$ мм рт. ст.

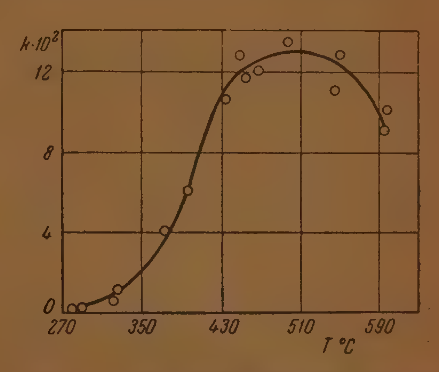


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции $Ca + N_2$ от температуры

показано изменение константы скорости реакции с температурой. Опыты в этом случае проводились следующим образом. При температуре около 450° С реакция протекала между пленкой из перегнанного кальция и азотом, начальное давление которого было равно 10 мм рт. ст. Так как здесь реакция шла без самоускорения, то процесс развивался одновременно по всей поверхности. Это вело к тому, что вся металлическая пленка покрывалась тонким нитридным слоем. Быстро охладив термостат до нужной температуры, мы проводили новый опыт при том же начальном давлении газа. При этих условиях реакция протекала по всей поверхности раздела фаз, а падение давления удовлетворительно описывалось кинетическим уравнением первого порядка. Специальные опыты показали, таким образом, что на одной металлической пленке можно провести 3—4 опыта без заметного осложнения протекания реакции образующейся пленкой нитрида. Из рис. 4 видно, что константа скорости реакции растет с температурой только примерно до 500° С, а в интервале от 500 до 600° С постепенно понижается.

Наша методика эксперимента оказалась не пригодной для исследования кинетики реакции кальция с азотом при еще более высокой температуре, так как выше 650° С упругость пара металла становится значительной, и поэтому в вакууме не удается термостатировать металлическую пленку.

Изучение кинетики взаимодействия кальция с азотом при высокой температуре было проведено Франком и Бодеа [4]. Они нагревали образец металла до заданной температуры в среде аргона с последующим вытеснением инертного газа азотом и затем измеряли скорость поглощения последнего кальцием. При этом ими было замечено, что в случае перегнанного в вакууме кальция реакция не имела места до 750° С. Дальнейшее нагревание сопровождалось плавлением металла и сильным ростом скорости поглощения газа.

г) Влияние примесей щелочных металлов к кальцию на скорость реакции. Влияние добавок щелочных металлов к кальцию на скорость образования Ca_3N_2 изучалась рядом исследователей [4—6]. Наиболее интересные в этом отношении данные были получены Франком и Бодеа [4]. Эти исследователи весьма убедительно доказали, что добавки щелочных металлов к кальцию очень сильно повышают реакционную способность последнего по отношению к азоту. В согласии с результатами как наших опытов, так и цитированных выше исследований, компактный кальций, содержащий менее 1% натрия, начинает реагировать с азотом при 300° С. С дальнейшим повышением температуры скорость этой реакции растет, достигает максимального значения при 450° С, затем быстро уменьшается и при 550—600° С становится практически равной нулю.

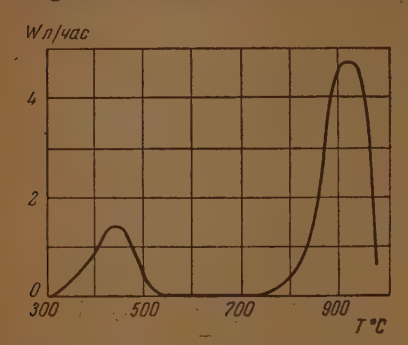


Рис. 5. Температурная зависимость скорости реакции азота с кальцием, содержащим примесь натрия. $p_0 = 760$ мм рт. ст.

Если же для реакции был использован компактный кальций, очищенный перегонкой в вакууме, то при тех же условиях проведения опыта наблюдается чрезвычайно медленное взаимодействие металла с азотом. Дальнейшее повышение температуры от 600 до 780—800° С сопровождается небольшим увеличением скорости реакции независимо от содержания натрия в кальции. При достижении 780° С скорость поглощения азота резко увеличивается и с дальнейшим нагреванием продолжает расти до 910° С, когда она достигает максимального значения. Повышение температуры от 910 до 960° С приводит к весьма быстрому падению скорости образования Ca_3N_2.

Таким образом установлено, что, если кальций содержит примесь натрия, на кривой температурной зависимости скорости образования Ca_3N_2 наблюдается появление двух максимумов — при 450° (низкотемпературный максимум) и при 910° С (высокотемпературный максимум). На рис. 5 показана температурная зависимость скорости реакции азота с кальцием, содержащим примесь натрия [4].

Добавки в количестве около 1 вес.% калия или лития к кальцию оказывают на реакцию образования Ca_3N_2 действие; аналогичное вызываемому добавками натрия [4]. Различие заключается лишь в том, что в случае добавки калия низкотемпературный максимум скорости смещается в сторону более высокой, а в случае добавок лития — в сторону более низкой температуры. Здесь нужно учитывать то положение, что литий сам легко вступает в реакцию с азотом, в то время как калий и натрий с этим газом непосредственно не реагируют.

Обсуждение результатов эксперимента

Особенности кинетики реакции кальция с азотом можно объяснить, если предположить, что процесс протекает через следующие стадии:

$$N_2 \rightarrow N_{2\,адс},$$

$$Ca + N_{2\,адс} \rightarrow CaN_2, \quad (5)$$

$$CaN_2 + Ca \rightarrow Ca_2N_2, \quad (6)$$

$$Ca_2N_2 + Ca \rightarrow Ca_3N_2. \quad (7)$$

Так как образующиеся в реакциях (5) и (6) промежуточные соединения до сих пор не были обнаружены, то следует полагать, что они являются весьма реакционноспособными, и их дальнейшее превращение происходит с большой скоростью. Физическая адсорбция азота на поверхности кальция также происходит очень быстро. Следовательно, наиболее медленно протекающей стадией реакции является образование промежуточного соединения CaN_2, и скорость этого процесса определяет скорость взаимодействия металла с газом. Возможна и обратная реакция распада промежуточного соединения CaN_2 на исходные продукты:

$$CaN_2 \rightarrow Ca + N_{2\,адс}. \quad (8)$$

Нитрид кальция (Ca_3N_2) является стабильным соединением, и так как реакция его образования протекает с самоускорением, то Ca_3N_2 катализирует образование, а следовательно, и распад промежуточного соединения CaN_2:

$$Ca + N_{2\,адс} + Ca_3N_2 \rightarrow CaN_2 + Ca_3N_2, \tag{9}$$

$$CaN_2 + Ca_3N_2 \rightarrow Ca + N_{2\,адс} + Ca_3N_2. \tag{10}$$

Скорость реакций (9) и (10) пропорциональна поверхности раздела исходной и вновь образующейся фаз. Кроме того, скорость образования CaN_2 пропорциональна поверхностной плотности адсорбированных молекул азота.

Как было показано ранее [1], учитывая скорость прямого и обратного процесса, мы получаем выражение для скорости образования нитрида кальция:

$$\frac{d\,[Ca_3N_2]}{dt} = \{k_1'\,[N_{2\,адс}] - k_2'\,[CaN_2]\}\,[Ca_3N_2]^{2/3}. \tag{11}$$

Здесь $[N_{2\,адс}]$ означает поверхностную плотность адсорбированного азота, $[CaN_2]$ — поверхностную плотность промежуточного соединения и $[Ca_3N_2]$ — количество образовавшегося нитрида кальция.

Если положим

$$[N_{2\,адс}] = bp^n,$$

$$bk_1' = k_1 e^{-E_1/RT},$$

$$k_2'\,[CaN_2] = k_2 e^{-E_2/RT},$$

$$k_1 p^n e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT} = \varphi_1, \tag{12}$$

то получим

$$\frac{d\,[Ca_3N_2]}{dt} = \varphi_1\,[Ca_3N_2]^{2/3}. \tag{13}$$

После разделения переменных и интегрирования выражения (13) для отдельного зародыша мы имеем

$$[Ca_3N_2] = \frac{1}{27}\,\varphi_1^3 t^3. \tag{14}$$

Но так как количество образовавшегося нитрида кальция пропорционально падению давления азота, то формулу (14) можно представить в следующем виде:

$$-\Delta p = \frac{1}{27}\,\varphi^3 t^3 = at^3. \tag{15}$$

Формула (15) описывает падение давления газа со временем только в самом начале реакции, когда давление газа можно считать постоянным и зародыши новой фазы развиваются самостоятельно, не сливаясь друг с другом. Так как в течение периода индукции τ происходит падение давления газа на определенную постоянную величину, то

$$\varphi\tau = (k_1 p^n e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT})\,\tau = \mathrm{const}. \tag{16}$$

В наших опытах $E_2 > E_1$, поэтому при низких температурах второй член скобки формулы (16) мал по сравнению с первым и им можно пренебречь.

Учитывая это, мы получаем формулу, выражающую зависимость периода индукции τ от давления азота при постоянной температуре опытов:

$$\frac{1}{\tau} = C_1 p^n. \tag{17}$$

Здесь C_1 — постоянная величина.

Полученное теоретическим путем уравнение (17) совпадает с эмпирической формулой (4), если в этом уравнении принять n равным единице. Действительно, на рис. 2 через экспериментальные точки графика, построенного в координатах $\frac{1}{\tau}$ и p, можно провести прямую, что в данном случае доказывает равенство n единице.

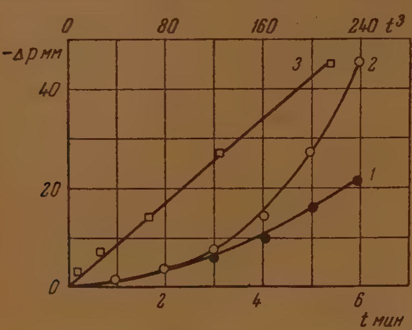


Рис. 6. Кинетика реакции кальция с азотом. Кривая *1* представляет собою падение давления азота со временем опыта; кривая *2* — то же, с учетом изменения давления, а прямая *3* — построена в координатах — Δp и t^3 по точкам кривой *2*. Шкала по абсциссе для кривых *1* и *2* — снизу, для прямой *3* — сверху

В соответствии с этим, равенство (15) перепишем в развернутом виде:

$$-\Delta p = \frac{1}{27} (k_1 p e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT})^3 t^3. \tag{18}$$

Как было отмечено выше, при низкой температуре можно пренебречь вторым членом скобки выражения (18). Тогда мы будем иметь следующую формулу:

$$-\Delta p = (k_1 e^{-E_1/RT})^3 t^3 p^3. \tag{19}$$

Следовательно, падение давления газа за одинаковые промежутки времени будет пропорционально кубу давления азота в реакционном сосуде. Если это учесть, то, вместо кривой *1* рис. 1, будем иметь кривую *2* на рис. 6. На том же рисунке экспериментальные точки кривой *2* нанесены на график в координатах Δp и t^3. Согласно формуле (19), эти точки должны располагаться на прямой, что, как видно из рис. 6, имеет место на самом деле.

Формула (19) была выведена для отдельного зародыша новой фазы, но, согласно только что описанным экспериментальным закономерностям, в данном случае она применима ко всей реакции. Это, в свою очередь, доказывает, то, что в процессе взаимодействия кальция с азотом зародыши Ca_3N_2 растут так, что их поверхности длительное время не касаются друг друга. Кроме того, если происходит образование таких зародышей в процессе реакции, то оно в данном случае заметно не отражается на кинетике понижения давления газа. Если опыты проводятся при постоянном давлении азота, но при различных температурах, то при низких значениях последней опять можно пренебречь скоростью обратного процесса. Тогда получим выражение:

$$\tau = C_2 e^{E_1/RT}, \tag{20}$$

где C_2 — постоянная величина.

Построив по экспериментальным данным график в координатах lg τ и $1/T$ (рис. 7), мы определим значение кажущейся энергии активации E_1, которое в данном случае оказалось равным 31 500 кал/моль. По экспериментальным точкам рис. 4 мы построили график в координатах lg K и $1/T$ (рис. 8). Из линейного участка этого графика была определена кажущаяся энергия активации, значение которой оказалось равным 23 000 кал/моль. Разность между значением E, определенным из температурной зависимости периода индукции, и константы скорости составляет 8500 кал/моль. Она обусловлена тем, что в начальной стадии реакции, кроме процесса роста зародышей новой фазы, нужно учитывать еще скорость их образования. Как известно, образование таких зародышей

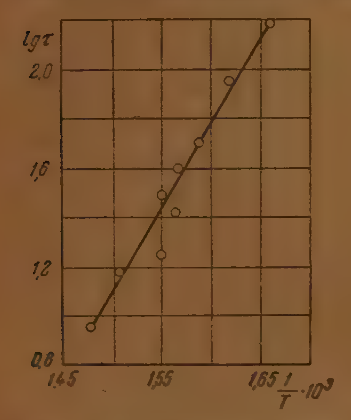


Рис. 7. Зависимость периода индукции от температуры в координатах lg τ и $1/T$. $p_0 = 50$ мм рт. ст.

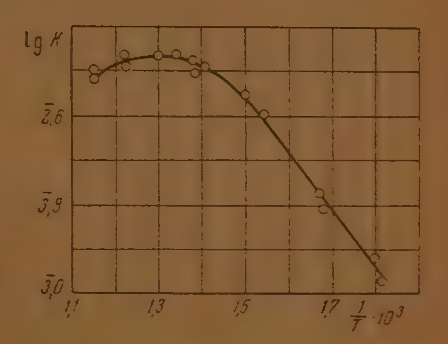


Рис. 8. Зависимость константы скорости от температуры в координатах lg K и $1/T$

требует большей энергии активации, чем последующий их рост. С дальнейшим повышением температуры линейная зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры нарушается. Такое отклонение от обычной закономерности сопровождается тем, что угол наклона графика сначала прогрессивно уменьшается, а потом даже меняет свой знак. Это является следствием существования критической температуры, выше которой реакция идет весьма медленно.

В данном конкретном случае на кривой температурной зависимости скорости реакции имеются два максимума, что говорит о наличии двух значений критической температуры.

Некоторые исследователи [4] отрицают появление низкотемпературного максимума скорости реакции чистого кальция с азотом. Они считают, что появление этого максимума имеет место только в том случае, если кальций содержит примеси щелочных металлов, а при отсутствии последних реакция совсем не имеет места вплоть до 750° С. В этом отношении данные цитированной работы находятся в резком противоречии с результатами наших исследований. Как видно из рис. 4, на кривой температурной зависимости константы скорости чистого металла с азотом имеется достаточно отчетливо выраженный максимум, отвечающий температуре, равной 500° С. Максимум скорости той же реакции с неочищенным кальцием наблюдается при 450° С, а с кальцием, содержащим около 1 вес. % лития, при 350° С.

Понижение температуры, отвечающей максимуму скорости или, соответственно, критической температуры, с добавками щелочных металлов наблюдалось нами также и в других случаях [1].

Наличие реакции азота с чистым кальцием при температуре ниже 750° С Франку и Бодеа [4] не удалось установить из-за несовершенства их методики эксперимента, так как при их условиях проведения опытов процесс находился не в кинетической, а в диффузионной области. Мы установили, что реакция чистого кальция с азотом очень сильно угнетается пленкой из образующегося нитрида; поэтому для устранения указанного осложнения требуется принятие соответствующих мер. В своих опытах мы этого достигали тем, что работали при низких давлениях азота, что сопровождалось образованием очень тонкой нитридной пленки, практически совсем не затрудняющей доступ газа к поверхности металла. Если каким-либо иным методом устранить затруднения, обусловленные образованием нитридной пленки, то также должен появиться низкотемпературный максимум скорости реакции. Например, если растворить чистый кальций в жидком аммиаке и затем NH_3 откачать при низкой температуре, то в результате образуется чрезвычайно высокодисперсный металл. Реакция азотирования такого кальция протекает очень легко, так как она находится в кинетической области, и на кривой температурной зависимости скорости поглощения газа в этом случае имеется максимум [5].

В некоторой степени аналогичное явление мы имеем и тогда, когда кальций содержит примеси натрия.

Согласно диаграмме состояния системы Ca — Na, растворимость натрия в кальции практически равна нулю [7]. Это приводит к тому, что при температуре выше 100 ° С в твердом кальции присутствуют жидкие включения натрия. При температуре реакции щелочной металл испаряется, благодаря чему улучшается доступ азота к чистой поверхности кальция. Это облегчает протекание реакции, и в результате наблюдается появление низкотемпературного максимума скорости.

Что натрий в этом случае облегчает только физический процесс, а не является катализатором, подтверждается результатами цитированной выше работы [5]. В ней исследовалось влияние добавок натрия к высокодисперсному кальцию, полученному путем растворения металла в жидком аммиаке с последующим удалением NH_3. В результате оказалось, что примеси натрия не оказывают никакого каталитического эффекта на реакцию азота с кальцием.

Наличие двух максимумов на кривой температурной зависимости скорости взаимодействия кальция с азотом обусловлено спецификой протекания этого процесса.

При определении скорости образования Ca_3N_2, что однозначно характеризуется скоростью падения давления азота, мы должны учитывать также скорость обратной реакции распада промежуточного соединения на газ и металл. Выражающий скорость этого процесса второй член скобки в формуле (9) мал только в определенной области изменения температуры, и так как для экзотермических процессов E_2 больше E_1, то он растет с повышением температуры быстрее, чем первый член той же скобки. Поэтому, начиная с некоторой температуры, мы должны учитывать также скорость обратного процесса, относительная роль которого все больше и больше возрастает с нагреванием. Наконец, можно достичь такой температуры, при которой скорость образования промежуточного соединения станет почти равной скорости его распада, а скорость образования нитрида кальция поэтому будет очень малой. Такая температура нами была названа критической [1].

Мы считаем, что наличие критической температуры в топохимических процессах обусловлено кинетическими эффектами, а не является результатом термической диссоциации нитрида кальция на исходные продукты реакции или же трудностей кристаллизационного характера. Применительно к данной реакции наше объяснение этого весьма интересного явления подтверждается тем, что нитрид кальция представляет собою термически очень устойчивое соединение, и при условиях описываемых

опытов его диссоциацией можно пренебречь. Так, даже при температуре порядка 1000 ° С упругость диссоциации чистого Ca_3N_2 равна всего лишь 10^{-3} мм рт. ст. [8], а реакция кальция с азотом при этих условиях уже не идет. Если же рассматривать низкотемпературный максимум скорости реакции, то о диссоциации нитрида кальция при условиях наших опытов не может быть и речи.

В соответствии с диаграммой состояния двойной системы Са — Ca_3N_2 [7], образование нитрида кальция при высокой температуре не сопровождается возникновением новой твердой фазы, так как в результате взаимодействия жидкого кальция с азотом образуется также жидкая смесь металла с его нитридом. Последнее обстоятельство исключает все осложнения в развитии топохимических реакций, связанные с возникновением новой фазы, например с кристаллизацией.

Наличие низкотемпературного максимума скорости реакции кальция с азотом некоторые исследователи [4] неверно пытались объяснить $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращением металла, происходящим при 450° С.

При этом ими предполагалось, что реакционноспособной является только α-модификация, стабильная лишь при температуре ниже 450° С. Примеси щелочных металлов смещают температуру $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения, чем обусловливается положение низкотемпературного максимума на кривой «скорость — температура». Однако из результатов наших исследований видно, что кальций энергично взаимодействует с азотом при температуре, значительно более высокой, чем точка его превращения. Кроме того, был проведен еще такой опыт. Содержащий примесь натрия кальций длительное время выдерживался при 600° С и потом медленно охлаждался в среде азота. Оказалось, что при таких условиях реакция протекает со значительной скоростью также при температуре, более высокой, чем это соответствует $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращению.

Согласно данным термического анализа [7], температура $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения кальция не изменяется с добавками к нему натрия, из чего видно, что β-форма металла обладает также высокой реакционной способностью по отношению к азоту.

Следует отметить, что в химической литературе имеются указания относительно повышенной реакционной способности твердых веществ вблизи температуры превращения одной кристаллической модификации в другую [9]. Но этот эффект наблюдается только вблизи точек превращения, а не в таком большом интервале изменения температуры (около 300° С), как это имеет место в реакции кальция с азотом.

Таким образом, приведенных нами фактов вполне достаточно, чтобы сделать вывод о природе низкотемпературного максимума скорости образования нитрида кальция. Поэтому мы считаем вполне доказанным, что появление этого максимума обусловлено не $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращением кальция, а специфичностью протекания топохимических реакций нового типа, к которым относится процесс образования Ca_3N_2. Появление высокотемпературного максимума скорости реакции авторы цитированных нами работ совсем не пытались объяснить.

Согласно нашей схеме реакции, второй максимум на кривой температурной зависимости скорости реакции кальция с азотом объясняется также протеканием реакции распада, но уже у другого промежуточного соединения.

Выводы

1. Установлено, что реакция кальция с азотом протекает автокаталитически. Самоускорение этого химического процесса удается наблюдать только при температуре опыта ниже 420° С.

2. Изучена зависимость периода индукции от давления газа. Обнаружено, что величина, обратная периоду индукции, прямо пропорциональна

начальному давлению газа. В случае постоянной поверхности раздела исходной и вновь образующейся фаз реакция подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка.

3. Изучена зависимость периода индукции и скорости реакции от температуры. Определена кажущаяся энергия активации реакции кальция с азотом. Она равна 23 000 кал/моль.

4. Установлено, что для реакции $Ca + N_2$ существуют два значения критической температуры. Это явление обусловлено образованием неустойчивых промежуточных соединений в процессе топохимического превращения.

Научно-исследовательский
институт химии
Горький

Поступила
13. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1948.
2. В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 23, 1322, 1328, 1949.
3. В. А. Шушунов и А. И. Шафиев, Журн. физ. химии, 26, 564, 1952; ДАН, 78, 1181, 1951.
4. H. Franck u. G. Bodea, Zs. angew. Chem., 44, 379, 1931.
5. P. Dutoit et A. Schnorf, C. R. 187, 300, 1928.
6. А. Антропов и Е. Герман, Zs. phys. Chem., 137, 209, 1928.
7. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, ГОНТИ, 1941.
8. K. K. Kelley, U. S. Dep. Interior. Bur. Mines, Bull. 407, 32, 1935.
9. J. A. Hedvall, Handbuch d. Katalyse, Wien, B. 6, 1943, стр. 576.

ПАРАХОРЫ ЭФИРОВ ОРТОФТАЛЕВОЙ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Б. А. Арбузов и З. З. Валеева

При изучении парахоров эфиров угольной и малоновой кислот Гиблинг [1] нашел, что в случае угольных эфиров, начиная с дипропилового эфира, наблюдается постоянная разница между вычисленными и найденными значениями парахоров. Эту разницу Гиблинг объясняет взаимодействием эфирных цепей между собой, что дает поправку в парахоре в 2,2 единицы на каждую пару углеродов двух цепей, которые, по мнению Гиблинга, располагаются параллельно друг другу (поправка на параллельность).

У эфиров малоновой кислоты поправка на параллельность проявляется начиная с метилового эфира.

Желая выяснить, являются ли наблюдаемые поправки в парахорах следствием параллельного расположения эфирных цепей, мы исследовали парахоры эфиров ортофталевой и терефталевой кислот. В случае ортофталевой кислоты параллельное расположение цепей геометрически вполне возможно. В случае терефталевой кислоты параллельное расположение двух эфирных цепей одной молекулы вряд ли возможно. Для изучения парахоров нами были получены эфиры ортофталевой и терефталевой кислоты с длинными углеводородными радикалами до дидецилового эфира включительно.

Полученные нами парахоры эфиров ортофталевой кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Ортофталевый эфир	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Поправки	% расхождения	$[P]_{выч.}$	Поправки	% расхождения
Метиловый .	414,5	412,9	орто+2β=6,7	+0,4	412,9	орто+2β 6,7	+0,4
Этиловый . .	491,5*	492,4	То же	−0,2	492,4	орто+2β 6,7	−0,2
Пропиловый .	566,3	572,7	»	−1,1	568,5	орто+2β2 ∥ 11,1	−0,4
Бутиловый .	640,1	653,4	»	−2,0	644,6	То же 4 ∥ 15,5	−0,7
Гексиловый .	789,5	815,2	»	−3,2	797,2	» 8 ∥ 24,3	−0,9
Октиловый .	949,5	977,2	»	−2,8	950,0	» 12 ∥ 33,1	−0,0
Нониловый . .	1024,4	1058,4	»	−3,0	1026,7	» 14 ∥ 37,5	−0,2
Дециловый .	1100,6	1139,9	»	−3,4	1104,0	» 16 ∥ 41,9	−0,3

* Гиблинг [2] дает экспериментальное значение $[P] = 491,0$.

При вычислении теоретического значения парахора были взяты следующие групповые значения $(C)C_6H_4(C) = 174,8$; $(C(COO)C) = 66,4$; орто $= -2,7$; β к бензольному кольцу равно — 2,0 [3].

Сравнение вычисленных значений $[P]$ и найденных значений $[P]$ показывает хорошее совпадение лишь для метилового и этилового эфиров. Начиная с пропилового эфира, найденные значения значительно ниже

вычисленных. Процент расхождения вычисленных и найденных значений, начиная с гексилового эфира, в среднем равен 3,0, что указывает на наличие какой-то постоянной поправки в парахоре эфиров. Если ввести, начиная с пропилового эфира, поправки на параллельность цепей, то хорошее совпадение получается при введении удвоенных поправок, что видно из последних столбцов табл. 1.

Таким образом, в эфирах ортофталевой кислоты поправки к вычисленным парахорам значительно выше, нежели обычные поправки на параллельное расположение двух цепей. Данные для эфиров терефталевой кислоты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Терефталевый эфир	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	Поправка	% расхождения	$[P]_{выч}$	Поправки		% расхождения
			$p^* + 2\beta = 6,0$			$p + 2\beta$		
Этиловый . .	488,5	493,1	То же	—0,9	488,7	То же $+ 2 \parallel$	10,4	0,0
Пропиловый .	565,3	573,4	»	—1,4	567,0	» $+ 3 \parallel$	12,4	—0,3
Бутиловый . .	642,1	654,1	»	—1,8	645,4	» $+ 4 \parallel$	14,8	—0,5
Гексиловый .	803,0	815,9	»	—1,6	802,4	» $+ 6 \parallel$	19,2	0,0
Октиловый . .	959,9	977,2	»	—2,2	960,0	» $+ 8 \parallel$	23,6	0,0
Нониловый .	1037,1	1059,1	»	—2,2	1039,0	» $+ 9 \parallel$	25,8	—0,2
Дециловый .	1119,5	1140,6	»	—2,2	1119,2	» $+ 10 \parallel$	28,0	0,0

* p — поправка, равная — 2,0.

Сравнение вычисленных значений $[P]$ и найденных в табл. 2 показывает значительное расхождение. Найденные парахоры эфиров терефталевой кислоты ниже вычисленных и для высших эфиров процент расхождения составляет постоянную величину, равную 2,2.

Если принять наличие поправок на параллельность, начиная с метилового эфира, то получается хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров. Расхождение не превышает 0,5%.

Однако, как это явствует из формулы эфиров терефталевой кислоты, параллельное расположение эфирных цепей одной молекулы в данном случае невозможно. Для объяснения уменьшенных значений парахоров, найденных для эфиров терефталевой кислоты, можно сделать предположение о том, что взаимодействие цепей может в данном случае происходить у разных молекул эфира, что можно схематически изобразить следующим образом:

$$CH_3 \ldots CH_2CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_2 \ldots\ldots CH_3$$

$$CH_3 \ldots CH_2CH_2-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-C_6H_4-\underset{O}{\underset{\|}{C}}=O-CH_2CH_2 \ldots\ldots CH_3$$

или

$$-O-CH_2CH_2 \ldots CH_3 \qquad\qquad CH_3 \ldots CH_2CH_2-O$$

$$CH_3 \ldots CH_2CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_2 \ldots CH_3$$

В таком случае поправки будут составлять —2,2 на каждые два углерода эфирных цепей терефталевого эфира. Для выяснения возможности проявления подобного рода поправок в парахорах и в эфирах других ароматических кислот мы определили парахоры эфиров бензойной кислоты.

Парахоры эфиров бензойной кислоты от метилового до бутилового были определены Фогелем [4]. Нами были получены бензойные эфиры высших спиртов и определены их парахоры.

Физические константы эфиров, взятых нами для измерений, представлены в табл. 3, их парахоры — в табл. 4.

Таблица 3

Эфир бензойной кислоты	Т. кип.	d_4^{20}	n_D^{20}	$\gamma^{20°}$	Анализ			
					$C_{выч.}$	$H_{выч.}$	$C_{набл.}$	$H_{набл.}$
Гексиловый . .	128—129,5/6 мм	0,9793	1,4930	32,82				
Октиловый . . .	155—156,5/6 мм	0,9611	1,4900	32,66				
Нониловый . . .	161,5—162,5/4 мм	0,9529	1,4886	32,59	77,38	9,74	77,44	9,48
Дециловый . . .	178—178,5/6 мм	0,9470	1,4873	32,70	77,80	9,98	77,20	9,88

Таблица 4

Эфир бензойной кислоты	$[P]_{найд.}$	$[P]_{выч.}$	% расхождения	$[P]_{выч.}$	Поправки	% расхождения	$[P]_{выч.}$	Поправки	% расхождения
Метиловый .	310,1*	310,7**	—0,2	310,7	β	—0,2	309,6	β+1,1	+0,1
Этиловый . .	349,4*	350,4	—0,3	350,4	β	—0,3	348,2	β+2,2	+0,3
Пропиловый .	388,9*	390,5	—0,4	389,4	β+1,1	—0,1	397,2	β+3,3	+0,4
Бутиловый .	427,8*	430,6	—0,5	428,4	β+2,2	—0,2	426,2	β+4,4	+0,1
Гексиловый .	504,4	510,9	—1,3	506,5	β+4,4	—0,4	504,3	β+6,6	0,0
Октиловый .	583,0	591,4	—1,4	584,8	β+6,6	—0,3	582,6	β+8,8	+0,1
Нониловый .	622,7	631,7	—1,4	624,0	β+7,7	—0,2	621,8	β+9,9	+0,1
Дециловый .	662,7	672,1	—1,4	663,3	β+8,8	—0,1	661,1	β+11,0	+0,2

* Данные Фогеля Journ. Chem. Soc., 656, 1948.
** β поправка, равная —2.

Из данных табл. 4 видно, что найденные парахоры эфиров бензойной кислоты меньше вычисленных и разница для высших эфиров имеет постоянную величину в—1,4%, что указывает на какую-то постоянную поправку в парахоре.

Если принять взаимодействие эфирных цепей двух молекул бензойного эфира, то на каждый углерод цепи, взаимодействующий с другой цепью, падает поправка — 1,1.

В последних столбцах приведены вычисленные значения $[P]$ и процент расхождения с найденными значениями $[P]$ при принятии поправки на параллельность, начиная с пропилового эфира или с метилового эфира. И в том, и в другом случае получается прекрасное совпадение высчисленных и найденных значений парахоров, и потому трудно решить, с какого эфира необходимо вводить поправку на параллельность,— с метилового или пропилового.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения поверхностного натяжения был использован метод наибольшего давления пузырьков. Детали постановки определений поверхностного натяжения в нашей лаборатории описаны в работе В. С. Виноградовой [5]. Воспроизводимость данных поверхностного натяжения составляет в наших опытах 0,1—0,2 дин/см. Плотность веществ измерялась обычными пикнометрами на 2—5 мл параллельно в двух пикнометрах. Допускалось расхождение не более 0,0004. Опыты производились в термостате с регулятором температуры до 0,1°.

Приготовление и очистка препаратов

Эфиры ортофталевой кислоты

Диметиловый эфир был получен из фталевого ангидрида и метилового спирта.

Смесь из 20 г фталевого ангидрида, 60 мл метилового спирта и 7 г концентрированной серной кислоты кипятилась на масляной бане с обратным холодильником в течение 6 час. Затем отгонялась часть метилового спирта, и остаток нейтрализовался водным раствором соды. Образовавшийся маслянистый слой диметилового эфира отделялся, сушился над хлористым кальцием (24 ч.) и перегонялся в вакууме. После двукратной перегонки получено 15 г продукта с т. кип. 129,5—130°/4 мм; $n_D^{20} = 1,5152$; $d_4^{20} = 1,1915$; $\gamma^{20} = 41,85$ дин/см.

Диэтиловый эфир имел после двукратной перегонки в вакууме: т. кип. 150—151,5°/8 мм; $d_4^{20} = 1,1185$; $n_D^{20} = 1,50213$; $\gamma^{20} = 37,38$.

Дипропиловый эфир получен реакцией переэтерификации при взаимодействии 11 г диэтилового эфира (т. кип. 150—151,5°/8 мм), 7 г пропилового спирта и небольшого количества металлического натрия (0,1 г на 0,1 моль этилового эфира). При нагревании отщепляется этиловый спирт, который по мере образования отгонялся через дефлегматор Видмера. Нагревание продолжалось до прекращения выделения этилового спирта. Остаток в колбе разгонялся в вакууме. После двукратной перегонки получено 6 г дипропилового эфира с т. кип. 174—175°/10 мм; $n_4^{20} = 1,49724$; $d_4^{20} = 1,0776$; $\gamma^{20} = 35,25$.

Дибутиловый, дигексиловый, диоктиловый и неописанные в литературе динониловый и дидециловый эфиры были получены аналогично дипропиловому эфиру. Константы полученных эфиров приведены в табл. 5.

Таблица 5

Эфир ортофталевой кислоты	Т. кип.	d_4^{20}	γ^{20}	n_D^{20}	Анализ			
					$C_{выч.}$	$H_{выч.}$	$C_{набл.}$	$H_{набл.}$
Дибутиловый . .	180—181/5 мм	1,0470	33,40	1,4930				
Дигексиловый .	207—209/4 мм	1,0101	32,20	1,4885	71,85	9,04	72,24	9,22
Диоктиловый . .	228—228,5/1,5 мм	0,9785	32,00	1,4852	73,81	9,80	74,11	10,00
Динониловый . .	250°/2,5 мм	0,9685	31,52	1,4839	74,60	10,13	74,71	10,31
Дидециловый . .	265—268/2,5 мм	0,9639	31,75	1,4830	75,29	10,38	74,83	10,33

Эфиры терефталевой кислоты

Диэтиловый эфир. Смесь из 25 г терефталевой кислоты, 250 мл абсолютного спирта и 12 мл концентрированной серной кислоты кипятится с обратным холодильником в течение 16 час. Затем смесь наполовину упаривается, и оставшееся количество обрабатывается концентрированным раствором соды. Выпавший при охлаждении смеси диэтиловый эфир отфильтровывался, тщательно промывался водой на фильтре и дважды перекристаллизовывался из эфира: т. пл. 42—44°; $d_4^{55} = 1,0881$; $\gamma^{55} = 32,89$.

Дипропиловый эфир был получен при условиях, аналогичных получению диэтилового эфира: т. кип. 153,5—154°/3 мм; $d_4^{20} = 1,0752$; $n_D^{20} = 1,4997$; $\gamma^{20} = 34,68$.

Найдено %: C 66,96; H 7,38
Вычислено %: C 67,18; H 7,29

Дибутиловый эфир был получен также: т. кип. 205,5°/10 мм; $d_4^{20} = 1{,}0445$; $\gamma^{20} = 33{,}72$; $n_D^{20} = 1{,}4956$.

Найдено %: C 69,20; H 8,03
Вычислено %: C 69,04; H 7,96

Дигексиловый эфир был получен реакцией переэтерификации при взаимодействии 5 г диэтилового эфира, 20 г гексилового спирта (т. кип. 154—156°) и 0,05 г металлического натрия. Смесь нагревалась до кипения в колбе А. Е. Арбузова и отгонялся этиловый спирт (2,5 г). Остаток в колбе разгонялся в вакууме:

I. 46/4 мм — гексиловый спирт.
II. 46/200°/4 мм.
III. 212—213°/4 мм — застывает в приемнике.

Твердая фракция дигексилового эфира (т. кип. 212—213°/4 мм) перед исследованием сушилась на пористой пластинке: т. пл. 35—36°; $d_4^{55} = 0{,}9727$; $\gamma^{55} = 29{,}90$.

Найдено %: C 71,51; H 8,98
Вычислено %: C 71,82; H 9,04

Константы эфира сходятся с данными Штаудингера [6].

Диоктиловый эфир получен аналогично. Взято в реакцию 5,5 г диэтилового эфира, 10 г октилового спирта (т. кип. 189—191/760 мм). Отогналось 2,8 г этилового спирта.

Получен продукт: т. кип. 250—251,5°/4 мм; т. пл. 41—42,5°. $d_4^{55} = 0{,}9551$; $\gamma^{55} = 30{,}0$.

Найдено %: C 73,49; H 9,91
Вычислено %: C 73,81; H 9,81

Динониловый эфир получен нами впервые также методом переэтерификации из 10 г диэтилового эфира и 16 г нонилового спирта. В результате реакции отогналось 3,5 г этилового спирта. Разгонка остатка в вакууме дала фракции:

I. 97—100/9 мм — нониловый спирт.
II. 240—244,5°/1,5 мм.
III. 244,5—246,5/1,5 мм

При перегонке третьей фракции получен продукт: т. кип. 240—241,5°/мм. т. пл. 44—45°; $d_4^{55} = 0{,}9426$; $\gamma^{55} = 29{,}75$.

Найдено %: C 74,75; H 10,05
Вычислено %: C 74,60; H 10,13

Дидециловый эфир получен аналогично. После отгонки этилового спирта разгонка остатка в вакууме дала фракции:

I. 249—256°/1 мм.
II. 256,5°/1 мм (в точке); т. пл. 55—57°; $d_4^{65} = 0{,}9279$; $\gamma^{65} = 29{,}25$.

Найдено %: C 74,90; H 10,49
Вычислено %: C 75,29; H 10,38

Эфиры бензойной кислоты

Гексиловый, октиловый и неописанные в литературе нониловый и дециловый эфиры бензойной кислоты получены нами при нагревании с обратным холодильником эквивалентных количеств хлористого бензоила и соответствующего спирта до прекращения выделения HCl. Остаток в колбе разгонялся в вакууме. Полученный эфир еще раз перегонялся в вакууме. Константы полученных эфиров бензойной кислоты приводятся в табл. 3.

Выводы

1. Синтезированы эфиры ортофталевой и терефталевой кислот высших спиртов до дидецилового включительно и определены их парахоры.

2. Парахоры эфиров ортофталевой кислоты, начиная с пропилового эфира, значительно меньше вычисленных по методу групповых значений.

Хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров наблюдается при принятии поправок в —4,4 на каждую пару углеродов эфирных цепей ортофталевого эфира, начиная с дипропилового эфира.

3. Парахоры эфиров терефталевой кислоты ниже вычисленных по методу групповых значений. Хорошее совпадение вычисленных и найденных значений парахоров получается при принятии поправок — 2,2 на каждую пару углеродов эфирных цепей терефталевого эфира, начиная с диметилового эфира.

4. Определены парахоры гексилового, октилового, нонилового и децилового эфиров бензойной кислоты. Хорошее совпадение $[P]_{найд.}$ и $[P]_{выч.}$ получается при принятии поправки — 1,1 на каждый углерод эфирной цепи, бензойного эфира, начиная с пропилового или, возможно, метилового эфира.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Химический институт им. А. М. Бутлерова

Поступила
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibling, Journ. Chem. Soc., 299, часть II, 1941.
2. Gibling, Journ. Chem. Soc., 661, 1942.
3. См. В. С. Виноградова, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 110, кн. 9, 79—80, 1950.
4. A. Vogel, Journ. Chem. Soc., 624, 1948.
5. В. С. Виноградова. Учеп. зап. Казанского гос. ун-та, 110, кн. 9.
6. H. Staudinger, L. Ann. 517, 66 (1935), 1950.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРТОНИТРОАНИЛИНА

Л. Е. Тер-Минасян

В процессе синтеза новых лекарственных препаратов необходимо было разработать доступный метод получения ортофенилендиамина. Для этой цели самым удобным в наших условиях оказался метод получения ортофенилендиамина восстановлением ортонитроанилина. Наряду с изучением этого вопроса чисто химическими методами, в нашей лаборатории разработан также метод электрохимического восстановления ортонитроанилина.

Электросинтез органических соединений уже с начала XIX века привлекает к себе внимание исследователей. Первыми исследователями электросинтеза органических соединений были известные русские ученые В. В. Петров и Ф. П. Гротгус [1], которыми был открыт путь к широким исследованиям в этой области. В дальнейшем нашими отечественными исследователями были созданы электрохимические методы получения отдельных органических соединений как в лабораторном, так и в производственном масштабе. Однако, как отмечает Н. А. Изгарышев [2], электросинтез еще мало развит по сравнению с теми возможностями, которые таит в себе этот метод. Это относится прежде всего к важному классу соединений, каким являются нитропроизводные. Выбранная нами тема, таким образом, представляет как практический, так и теоретический интерес.

Целью настоящей работы являются разработка способа электровосстановления ортонитроанилина, исследование течения катодного процесса химическими способами и физико-химическое изучение соответствующих катодных процессов, производимое наряду с выполнением химического анализа, чтобы установить связь между ходом электросинтеза и видом поляризационных кривых. Первая часть настоящей работы посвящена разработке способа получения ортофенилендиамина в препаративных целях и исследованию катодного процесса химическими способами.

Ортофенилендиамин чисто химическими способами был получен восстановлением ортонитроанилина оловом и соляной кислотой [3], хлористым оловом и соляной кислотой [4], станнитом натрия [5], цинковой пылью в присутствии воды [6], гидросульфитом натрия и едким натром [7] и цинковой пылью и спиртовым раствором щелочи [8]. Последний метод восстановления ортонитроанилина рекомендуется для получения ортофенилендиамина (выходы которого доходят от 74 до 85%) в препаративных целях [9].

Вопросу же электролитического восстановления ортонитроанилина в литературе посвящено лишь небольшое число работ.

Эльбс [10] при восстановлении ортонитрофенола в спиртовом растворе серной кислоты на никелевом катоде получил парааминофенол и ортонитроанилин; последний восстанавливается дальше в ортофенилендиамин.

Путем электролитического восстановления ортонитроанилина в водно-спиртовом растворе уксуснокислого натрия Роде [11] удалось получить ортофенилендиамин с выходом в 70% от теоретического количества.

Ортонитроанилин был подвергнут электролитическому восстановлению также в концентрированных растворах смесей ксиленосульфатов натрия и калия [12].

После нескольких предварительных опытов в водно-спиртовых растворах серной кислоты и едкого натра нам удалось выяснить, что ортонитроанилин лучше восстанавливается в водно-спиртовых растворах едкого

натра, поэтому все последующие опыты были проведены в водно-спиртовых растворах едкого натра.

Обычно при электролитическом восстановлении нитросоединений в щелочном растворе получаются азокси-, азо- и гидразопроизводные часто с некоторым количеством аминов, образующихся вследствие побочных реакций восстановления и расщепления; однако не всегда образование аминов можно приписать восстановлению промежуточных гидразопроизводных.

Существуют три других источника возникновения аминов: а) образование аминов вследствие понижения скорости конденсации нитрозопроизводного с гидроксиламиновым производным; б) образование амина вследствие повышения скорости восстановления $R-NHOH$; в) образование аминов вследствие структурных особенностей отдельных соединений.

Образование ортофенилендиамина при восстановлении ортонитроанилина, повидимому, относится к третьему пути возникновения аминов.

Из трех нитроанилинов только метанитроанилин восстанавливается в спиртовом щелочном растворе на никелевом катоде, подобно нитробензолу, по схеме Габера, с образованием соответствующих метадиаминоазопроизводных, в тех же условиях орто- и паранитроанилины дают орто- и парафенилендиамины, переходя через нитрозо- и гидроксиламиновые производные [10, 11].

Эльбс считает, что различие между тремя нитроанилинами объясняется тем, что орто- и паранитроанилины сначала восстанавливаются в соответствующие аминофенилгидроксиламины, превращающиеся по мере образования в соединения хиноидного типа [13, 14]:

$$C_6H_4(NH_2)(NO_2) \rightarrow C_6H_4(NH_2)(NO) \rightarrow C_6H_4(=NH)(=NOH) \rightarrow C_6H_4(NH_2)(NHOH) \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4(=NH)(=NH) \rightarrow C_6H_4(NH_2)(NH_2)$$

Эти соединения не способны поэтому давать азоксипроизводные. С другой стороны, хинонимид легко переходит в диамин. В наших опытах обнаружить промежуточные продукты восстановления ортонитроанилина не удалось. В католите после электролиза оставались только конечный продукт восстановления — ортофенилендиамин и некоторое количество исходного вещества — ортонитроанилина, не вошедшего в реакцию восстановления.

Для электросинтеза была использована следующая установка: электролизером служил химический стакан емкостью в 2 л, который был помещен в термостат. Анодное пространство отделялось от катодного диафрагмой из неглазурованного фарфора. В качестве анода применялась медная спираль, а в качестве катода — медная сетка, медная проволока, пластинки из меди, цинка, свинца, никеля, платины, алюминия.

Католит перемешивался механической стеклянной мешалкой или сильным током водорода. Фарфоровый диафрагменный пористый стакан, куда вводился католит, закрывался крышкой с тремя отверстиями (для обратного холодильника, электрического ввода катода и термометра). Источником тока служил газотронный выпрямитель типа ВГ-1-Б.

Электроды перед опытом тщательно промывались горячей азотной кислотой, дистиллированной водой и электролитом. Все растворы готовились на дистиллированной воде. Употребляемый для опытов ортонитроанилин перекристаллизовывался из этилового спирта и имел точку плавления 71° С (по литературным данным 71,5° С).

Как уже было сказано выше, при предварительных опытах выяснилось, что восстановление ортонитроанилина идет лучше в щелочной среде, поэтому для дальнейших опытов были выбраны следующие условия:

католит — C_2H_5OH (50%) + 4% NaOH (50%);
анод — медная спираль;
анолит — 2% NaOH;
концентрация ортонитроанилина — 0,4 моль/л.

Общей характеристикой течения процесса электровосстановления в каждом отдельном случае служил выход по току ортофенилендиамина

в процентах, определяемый по формуле:

$$B\% = \frac{a \cdot 100}{0{,}669 \cdot Q},$$

где 0,669 — теоретическое количество ортофенилендиамина, которое должно образоваться при прохождении одного ампер-часа постоянного тока через раствор; a — количество полученного ортофенилендиамина в граммах; Q — количество прошедшего электричества в амперах-часах.

Извлечение ортофенилендиамина из католита после опыта производится следующим образом: католит фильтруется. Раствор выпаривается в вакууме водоструйного насоса на водяной бане до объема 100—150 мл. После тщательного охлаждения в смеси льда и соли выпавшие светложелтые кристаллы отсасываются, промываются небольшим количеством ледяной воды и сушатся в эксикаторе. Затем, для определения выхода вещество взвешивается и определяется точка плавления его.

Во всех наших опытах точка плавления ортофенилендиамина колебалась в пределах 100—103° С, что хорошо совпадает с литературными данными (102—103° С). Это доказывает чистоту продукта, полученного электрохимическим путем.

Ближайшей задачей исследования являлось изучение выходов ортофенилендиамина в зависимости от вещества катода, температуры и катодной плотности тока. При каком-либо изучаемом одном переменном факторе остальные сохранялись постоянными.

Влияние материала катода на электровосстановление ортонитроанилина

Известно, что скорость и степень восстановления, а иногда и тип продукта зависят от природы материала катода. Вообще более полное и быстрое восстановление достигается на катодах с высоким перенапряжением водорода, на которых может происходить значительное накопление атомарного газа, прежде чем начнется его выделение. Очевидно, что в этих условиях восстановительный процесс будет значительно ускоряться и проходить до более глубокой стадии восстановления.

Влияние материала катода не ограничивается только фактором перенапряжения, но часто сказывается и в каталитическом действии его на восстановительный процесс.

Вследствие явно избирательных свойств материала катода иногда бывает довольно трудно подобрать катод, на котором требуемый продукт получался бы с хорошим выходом.

Однако уже при предварительных опытах по изучению электролитического восстановления ортонитроанилина нами было установлено, что восстановление ортонитроанилина до ортофенилендиамина в щелочной среде с успехом протекает на катодах из медной сетки и свинца. Нам удалось подобрать такие условия опыта, при которых выход ортофенилендиамина доходил до 89,9% от теоретического количества.

На основании предварительных опытов были выбраны следующие условия опыта для изучения влияния материала катода на электровосстановление ортонитроанилина: указанные выше растворы, $t^\circ = 40°$, катодная плотность тока — 10 А/дм^2.

Данные этих опытов приведены в таблице.

Выходы ортофенилендиамина в процентах

Cu Сетка	Cu Пластинка	Cu Спираль	Pt	Al	Ni	Pb	Zn
80,5	74,5	70,8	55,5	46,0	62,0	83,0	66,5

Таким образом, лучшие результаты получены на катодах из свинца и медной сетки, что, вероятно, можно объяснить высоким перенапряжением свинца и каталитическим действием меди. Дальнейшие опыты были проведены только на катодах из свинца и медной сетки.

Влияние температуры на электровосстановление ортонитроанилина

Повышение температуры понижает перенапряжение, но увеличивает скорость вторичных процессов восстановления и скорость диффузии. Для процессов, протекающих с большой скоростью и не требующих большого электродного потенциала, повышение температуры благоприятствует выходу. Однако нередко положительное влияние повышения температуры на увеличение скорости реакции перекрывается отрицательным влиянием, сказывающимся в снижении перенапряжения.

Выходы ортофенилендиамина в процентах при I_k=10А/дм²

Материал катода	Температура °С		
	10	40	70
Pb	61,1	83,0	83,9
Cu — сетка	59,2	80,5	81,0

Опыты показали, что самой благоприятной температурой является 70° С, однако разница в выходах ортофенилендиамина при 40 и 70° С находится в пределах ошибки опыта. Поэтому целесообразнее электровосстановление ортонитроанилина вести при 40° С, что резко понизит количество испаряемого этилового спирта

Влияние плотности тока на электровосстановление ортонитроанилина

Путем изменения плотности тока можно регулировать потенциал катода и влиять таким образом на ход электродного процесса. С повышением потенциала катода возрастает его восстановительная способность, поэтому восстановительные процессы с повышением плотности тока ускоряются и идут до более глубоких стадий восстановления.

Одновременно с реакцией восстановления происходит выделение свободного водорода. Степень поглощения выделившегося на катоде водорода деполяризатором зависит от интенсивности тока и активности деполяризатора. В случае трудно восстанавливающегося соединения, даже при малой плотности тока, возможно выделение свободного водорода. Легко восстанавливающееся соединение поглотит весь водород, и в свободном состоянии он не выделится вовсе. При высокой плотности тока можно добиться электролитического восстановления с теоретическим использованием тока лишь тогда, когда восстанавливаемое вещество является хорошим деполяризатором.

Опыты были проведены при следующих плотностях тока на катоде: 2, 6, 10 и 14 А/дм²*.

* Катодная плотность тока во всех случаях определялась отношением силы тока к поверхности половины катода, обращенной к аноду.

Данные опытов с Pb-катодом

Плотности тока, в А/дм²	2	6	10	14
Выход ортофенилендиамина, в %	69,8	72,1	83,0	87,8

Опыты показали, что катодная плотность тока 14 А/дм² является благоприятной при электровосстановлении ортонитроанилина.

К сожалению, по техническим причинам нам не удалось изучить влияние на электровосстановление ортонитроанилина плотностей тока свыше 14 А/дм².

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Изгарышеву за руководство и А. Л. Мнджояну за помощь.

Выводы

1. Разработан способ электровосстановления ортонитроанилина до ортофенилендиамина в водно-спиртовых растворах едкого натра.

2. Изучено влияние на результаты электровосстановления катодного материала, температуры и плотности тока.

3. Выявлены оптимальные условия получения ортофенилендиамина:
катод — свинец;
католит — этиловый спирт (50%) и 4% NaOH (50%);
анод — медная спираль;
анолит — 2% раствор едкого натра;
концентрация ортонитроанилина—0,4 моль/л;
температура —40—70° С;
катодная плотность тока—14 А/дм².
В этих условиях выход ортофенилендиамина доходит до 89,9% от теоретического количества.

Академия наук Армянской ССР
Лаборатория фармацевтической химии
Ереван

Поступила
26. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 24, 1030, 1950; В. В. Петров, Известия о гальвани-вольтовских опытах, 1803; Ф. П. Гротгус, Ann. chim. et phys. I, 63, 18, 1804.
2. Н. А. Изгарышев и И. П. Арямова, Журн. общ. химии, 18, 337, 1948; Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, Журн. физ. химии, 24, 745, 1950.
3. Zincke, Sintenis, Ber., 6, 123, 1873; Koerner, Gazz. chim. ital., 4, 320, 1874; Hübner, Ann., 209, 361, 1881.
4. Goldschmidt, Ingebrochtsen, Zs. phys. Chem., 48, 448, 1904; Goldschmidt, Sunde, Zs. phys. Chem., 56, 23, 1906.
5. Goldschmidt, Eckardt, Zs. phys. Chem., 56, 400, 1906.
6. Bamberger, Ber., 28, 250, 1895.
7. Borsche, Chem. Ztbl., 2, 1550, 1909.
8. Hinsberg, König, Ber., 28, 2947, 1895.
9. Синтезы органических препаратов, сб. 2, 509, 1949.
10. Elbs u. Kopp, Zs. Elektrochem., 5, 110, 1898.
11. A. Rohde, Zs. Elektrochem., 7, 339, 1900.
12. R. H. McKee a. B. C. Gerapostolou, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 68, 329, 1936.
13. Elbs, Berichte über einzelne Gebiete der angewandten physikalischen Chemie, Берлин, 1904, стр. 34.
14. Elbs, Journ. Pract. Chem., (2), 43, 39, 1891.

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

V. ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА*

Б. П. Никольский

Ниже изложена обобщенная теория стеклянного электрода. Она основана на тех же положениях об обмене ионов, что и ранее развитая теория [1], но учитывает неравноценность связей водородных ионов в стекле. Эта теория приводит к установлению количественной зависимости потенциала стеклянного электрода от pH и от активности ионов натрия. Теория хорошо подтверждается опытом не только в кислых и сильно щелочных растворах, в которых электрод ведет себя или как водородный, или как натриевый электрод, но и в переходной области.

В первой статье этой серии [1] автором была развита термодинамическая теория стеклянного электрода, основанная на следующих предположениях.

1. Между раствором и поверхностным слоем стекла происходит обмен ионами водорода и натрия. Этот процесс быстро достигает равновесия, подчиняющегося закону действующих масс. Равновесное состояние, быстро устанавливающееся в поверхностном слое, лишь медленно распространяется внутрь стеклянной фазы. Это положение теории недавно было проверено непосредственными опытами по обмену ионов [2].

2. Активность ионов как водорода, так и натрия в стеклянной поверхностной фазе принимается равной общей концентрации соответствующих ионов в этой фазе. Следовательно, коэффициент активности ионов в стеклянной фазе принимается не зависящим от степени замещения одних ионов другими и приравнивается единице.

3. Разность электрических потенциалов между стеклом и раствором (φ) определяется разностью химических потенциалов, т. е. отношением активностей ионов водорода (или натрия) в двух фазах:

$$\varphi = \frac{\mu_i - \mu_i'}{F} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_i}{a_i'} \right).$$

4. В тех случаях, когда обменное равновесие приводит к почти полному замещению ионов натрия в поверхностной стеклянной фазе ионами водорода (кислые и нейтральные растворы для электродного стекла), электрический потенциал стекла по отношению к водному раствору зависит только от активности водородных ионов в растворе, т. е. стекло ведет себя, как водородный электрод. Если равновесие почти полностью смещено в сторону замещения в стекле ионов водорода ионами натрия (сильно щелочные растворы),— стекло ведет себя, как натриевый электрод. В промежуточной области потенциал стеклянного электрода зависит от активностей и ионов водорода и ионов натрия в растворе.

Основанная на этих положениях количественная теория стеклянного электрода хорошо подтверждается опытом для обоих крайних случаев (для водородной и натриевой функций электрода). Однако в переходной области наблюдаются довольно значительные отклонения от теории.

* Основные положения этой статьи были доложены на заседании научной сессии ЛГУ в 1945 г.

Результаты, сходные с вышеизложенными в отношении теоретических выводов, частично были получены М. Долом [3], который исходил из несколько иных, хотя и близких по смыслу, представлений и пользовался более сложным теоретическим методом (статистическим методом Герни [4]). Кроме того, он применил другой метод проверки теории.

В третьей статье этой серии [5] было качественно показано, что расхождение между теорией и опытом можно объяснить, если предположить, что в стекле имеются ионы водорода с различной прочностью связи. Сходное предположение было выдвинуто в [3]. В настоящей статье это предположение развито количественно в виде обобщенной теории стеклянного электрода.

Обозначения

a_{H}, a_{Na} — активности ионов водорода и натрия в растворе.

a'_{H}, a'_{Na} — активности ионов водорода и натрия в стеклянной фазе.

N^0 — общее число ионов (водорода и натрия) в стеклянной фазе (в единице объема).

$N_1^0, N_2^0, \ldots, N_i^0, \ldots, N_l^0$ — числа мест в стеклянной фазе (в единице объема), в которых ионы водорода могут поглощаться, образуя со стеклом связь определенного сорта, прочность которой возрастает от 1 к l

$$\sum_{i=1}^{l} N_i^0 = N^0.$$

$N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots, N_l$ — числа ионов водорода, находящихся в стеклянной фазе в равновесии с раствором данного состава и образующих со стеклом различные связи от 1-й до l-й:

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_l.$$

$\beta_i = N_i^0/N_1^0$. Числа β_i показывают, во сколько раз мест с i-м сортом связи больше, чем мест с 1-м сортом связи (1-я — наименее прочная связь). Очевидно, $\beta_1 = 1$.

$\gamma_i = \dfrac{N_i^0}{\sum\limits_{j=1}^{l} N_j^0}$. Числа γ_i обозначают молярную долю в стекле мест с i-м сортом связи.

$\Psi' - \Psi = \varphi$; ψ' — электрический потенциал стеклянной фазы, Ψ — раствора и φ — разность этих потенциалов (потенциал стеклянного электрода).

$\vartheta = \dfrac{2{,}3\,RT}{F}$, где F — число Фарадея.

$\overline{\mu}_{\mathrm{H^+}} = \mu_{\mathrm{H^+}} + F\Psi$, $\overline{\mu}_{\mathrm{Na^+}} = \mu_{\mathrm{Na^+}} + F\Psi$ — электрохимические потенциалы ионов водорода и натрия в растворе (водном).

$\overline{\mu}'_{\mathrm{H^+}} = \mu'_{\mathrm{H^+}} + F\Psi'$, $\overline{\mu}'_{\mathrm{Na^+}} = \mu_{\mathrm{Na^+}} + F\Psi'$ — то же в стеклянной фазе.

$\mu_{\mathrm{H^+}}$, $\mu_{\mathrm{Na^+}}$ — химические потенциалы ионов в водном растворе.

$\mu'_{\mathrm{H^+}}$, $\mu'_{\mathrm{Na^+}}$ — химические потенциалы ионов в стеклянной фазе.

Основные положения обобщенной теории

Излагаемая ниже теория стеклянного электрода основывается на следующих представлениях.

а) Ионы водорода и натрия способны обменно замещать друг друга в стекле (натровом) при действии на него водных растворов согласно химическому уравнению:

$$Na^{+}\ (\text{стекло}) + H^{+}\ (\text{водный раствор}) = H^{+}\ (\text{стекло}) + Na^{+}\ (\text{раствор}). \quad (1)$$

Предполагается, что между раствором и поверхностным слоем стекла быстро устанавливается соответствующее обменное равновесие. Толщина этого поверхностного слоя стекла медленно увеличивается со временем.

б) Предполагается, что разность потенциалов между стеклянной фазой и раствором целиком сосредоточена на границе: поверхностный слой стекла — раствор и определяется переходом в раствор из стекла ионов водорода и ионов натрия. Эти два положения (пп. «а» и «б») тождественны аналогичным положениям упрощенной теории стеклянного электрода, изложенной в [1].

в) Ионы водорода, поглощаясь стеклом из раствора, могут образовать с анионами, имеющимися в стеклянной фазе, l сортов связей, отличающихся друг от друга по прочности. Различие связей ионов водорода в стекле может происходить оттого, что там могут находиться жестко закрепленные анионы, отличающиеся друг от друга составом, структурой или расположением в окружающей их среде. В дальнейшем эти различные сорта связей (или соответствующие анионы) будут обозначаться номерами от 1 до l, которые приписываются в виде индексов к различным относящимся к ним величинам, причем принимается условие о том, что прочность связей растет от номера 1-го к l-му.

Числа мест (анионов) в стекле, в которых может образоваться связь данного сорта, могут быть различными для разных сортов связи. Число мест с данным i-м сортом связи в единице объема стекла будет обозначаться символом N_i^0, где индекс i обозначает сорт (номер) связи. В некотором данном состоянии стекла ионами водорода могут быть заполнены не все N_i^0 мест, отвечающих связи i-го сорта, а лишь некоторое число $N_i < N_i^0$. Разница $N_i^0 - N_i$ составляет число мест i-го сорта, заполненных ионами натрия. Следовательно, разность $N_i^0 - N_i$ представляет собой концентрацию в стекле ионов натрия, находящихся на местах, в которых ионы водорода образуют связь i-го сорта. Очевидно, общее содержание ионов водорода в стеклянной фазе (в единице объема) будет

$$N = \sum_{i=1}^{l} N_i, \quad (2)$$

а максимальное возможное содержание их, равное сумме содержания ионов водорода и натрия, т. е. общее число мест для катионов в стеклянной фазе, будет

$$N^0 = \sum_{i=1}^{l} N_i^0. \quad (3)$$

Общее содержание ионов натрия в стеклянной фазе равно

$$N^0 - N = \sum_{i=1}^{l} (N_i^0 - N_i). \quad (4)$$

г) Активность ионов натрия в стекле a'_{Na} принимается равной их концентрации, независимо от того, какие места занимают эти ионы:

$$a'_{Na} = N^0 - N. \tag{5}$$

Это положение также тождественно соответствующему положению упрощенной теории [1]. Таким образом связь всех ионов натрия с анионами стекла принимается одинаковой, а коэффициент аткивности их — равным единице.

Конечные выводы теории не изменятся, если не вводить предположения об однородности связей ионов натрия в стеклянной фазе, а считать, что они различны для различных сортов анионов стеклянной фазы. В этом случае вывод основных соотношений в известной степени усложняется, а некоторые константы приобретают несколько иной смысл (см. Приложение).

д) В стеклянной фазе ионы водорода и натрия, связанные с анионами стекла, имеют некоторую, хотя и очень малую, вероятность превращения в свободные ионы, не связанные с каким-либо определенным анионом. Поэтому можно говорить об определенной активности свободных ионов водорода и натрия (a'_H и a'_{Na}) в стеклянной фазе. Благодаря большой величине энергии связи, концентрация таких не связанных ионов ничтожна, вследствие чего уравнения (2) и (4) могут считаться вполне точными, причем величина N_i, очевидно, представляет собой концентрацию связанных ионов водорода i-го сорта (т. е. молекул HX_i) в поверхностном слое стекла, а $(N_i^0 - N_i)$ — концентрацию ионов натрия, связанных с анионами стекла X_i.

Между свободными ионами натрия и водорода, с одной стороны, и ионами, связанными с каким-либо определенным сортом анионов, с другой стороны, в стеклянной фазе устанавливается равновесие по схеме:

$$HX_i + Na^+ = NaX_i + H^+, \tag{6}$$

где X_i означает анион i-го сорта в стеклянной фазе.

По соображениям, изложенным в [1], коэффициенты активности ионов водорода и натрия, связанных с анионами данного сорта, в первом приближении можно считать постоянными*, т. е. активности связанных ионов можно считать пропорциональными их концентрациям.

По закону действующих масс, примененному к процессу обмена ионов внутри стеклянной фазы, протекающему по схеме (6), между активностями свободных ионов и связанных ионов (т. е. молекул HX_i и NaX_i) существует связь:

$$\frac{a'_H}{a'_{Na}} \frac{N_i^0 - N_i}{N_i} = \alpha_i \quad \text{или} \quad \frac{a'_H}{a'_{Na}} = \frac{\alpha_i N_i}{N_i^0 - N_i}. \tag{7}$$

Величина константы равновесия α_i, которая включает в себя постоянные коэффициенты активности связанных ионов водорода и натрия, зависит от прочности связи ионов водорода с анионами i-го сорта и, следовательно, будет различной для разных сортов связи: чем прочнее связаны ионы водорода с анионами стекла, тем меньше константа α_i.

---

* Это значит, что энергия связи ионов натрия и водорода с соответствующим анионом X_i не зависит от степени замещения ионов натрия на ионы водорода в окружающих молекулах стеклянной фазы.

Это уравнение можно написать для каждого сорта анионов стеклянной фазы

$$\frac{a'_H}{a'_{Na}} = \frac{\alpha_1 N_1}{N_1^\circ - N_1} = \frac{\alpha_2 N_2}{N_2^\circ - N_2} = \cdots = \frac{\alpha_i N_i}{N_i^\circ - N_i} = \cdots = \frac{\alpha_l N_l}{N_l^\circ - N_l}.$$

Отсюда на основании (4)

$$\frac{a'_{Na}}{a'_H} = \frac{\sum_{i=1}^{l}(N_i^\circ - N_i)}{\sum_{i=1}^{l}\alpha_i N_i} = \frac{N^\circ - N}{\sum_{i=1}^{l}\alpha_i N_i}. \tag{8}$$

Из уравнений (8) и (5) следует

$$a'_H = \sum_{i=1}^{l}\alpha_i N_i. \tag{9}$$

Уравнение (9) показывает, что при сделанных допущениях* активность ионов водорода в стеклянной фазе можно рассматривать как величину, складывающуюся аддитивно из «парциальных активностей» ионов водорода, связанных с анионами различных сортов. Эти «парциальные активности» представляют собой произведения из концентрации соответствующих молекул на константу равновесия α_i:

$$\alpha_i N_i.$$

Поэтому константы α_i можно интерпретировать как своего рода коэффициенты активности соответствующих связанных ионов водорода.

Уравнения (7) содержат $l-1$ равенств вида:

$$\frac{N_i^\circ - N_i}{\alpha_i N_i} = \frac{N_1^\circ - N_1}{\alpha_1 N_1}$$

или

$$\frac{N_1(N_i^\circ - N_i)}{(N_1^\circ - N_1)N_i} = \frac{\alpha_i}{\alpha_1} = \text{const}. \tag{10}$$

Уравнение (10) представляет собой закон действия масс, примененный к процессу

$$NaX_1 + HX_i = NaX_i + HX_1. \tag{11}$$

Здесь X_i и X_1 обозначают анионы стеклянной фазы, образующие с ионами водорода i-й и 1-й сорта связи. Процесс (11) представляет собой реакцию обмена ионов натрия и водорода внутри стеклянной фазы между местами с i-й и 1-й связью водородных ионов. Константа равновесия этой реакции равна отношению коэффициентов активности связанных ионов водорода с i-й и 1-й связью $\left(\frac{\alpha_i}{\alpha_1}\right)$, что совершенно естественно, так как разница между начальным и конечным состояниями реакции (11) заключается в разнице коэффициентов активности связанных ионов водорода.

* Эти допущения следующие: 1) коэффициенты активности ионов водорода в стеклянной фазе, связанных с анионами данного сорта, являются величинами постоянными, но различными для разных сортов анионов; 2) коэффициент активности связанных ионов натрия постоянен и одинаков для всех сортов анионов. Он принят равным единице.

е) Соотношение между активностями свободных ионов водорода и натрия в стеклянной и водной фазах можно получить, рассматривая обмен этих ионов между обеими фазами, который представляет собою гетерогенную реакцию, выражаемую уравнением (1). Применение закона действующих масс к этой реакции дает

$$k\,\frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}}=\frac{a'_{\text{Na}}}{a'_{\text{H}}}. \qquad (12)$$

Из уравнений (12) и (7) получается

$$k\,\frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}}=\frac{N_i^0-N_i}{\alpha_i N_i}\quad\text{или}\quad N_i=\frac{N_i^0}{1+\alpha_i k\dfrac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}}}.$$

Отсюда и из уравнения (9) можно найти зависимость активности свободных ионов водорода в поверхностном слое стеклянной фазы от состава жидкой фазы

$$a'_{\text{H}}=\sum_{i=1}^{l}\alpha_i N_i=a_{\text{H}}\sum_{i=1}^{l}\frac{\alpha_i N_i^0}{a_{\text{H}}+\alpha_i k a_{\text{Na}}}. \qquad (13)$$

Константа обмена k в уравнении (12) характеризует относительную разницу в прочностях связи ионов водорода и натрия в стеклянной фазе (по сравнению с водной). Ее численное значение зависит также от выбора стандартного состояния для ионов водорода в стеклянной фазе*. Стандартное состояние может быть выбрано различным образом. В этой статье стандартное состояние для этих ионов в стеклянной фазе определяется условием $\alpha_1 = 1$, т. е. за стандартное состояние ионов водорода принято состояние связанных ионов в молекулах HX_1 (см. ниже).

Вывод обобщенного уравнения для потенциала стеклянного электрода

Условием равновесия ионов в гетерогенной среде является равенство электрохимических потенциалов ионов каждого рода во всех фазах [6]. Для равновесия на границе: стеклянный электрод—раствор это приводит к равенствам:

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+}=\bar{\mu}'_{\text{H}^+}\quad\text{и}\quad\bar{\mu}_{\text{Na}^+}=\bar{\mu}'_{\text{Na}^+}$$

или

$$\varphi=\Psi'-\Psi=\frac{\mu_{\text{H}^+}-\mu'_{\text{H}^+}}{F}=\frac{\mu_{\text{Na}^+}-\mu'_{\text{Na}^+}}{F}. \qquad (14)$$

При подстановке в (14) значений

$$\mu_{\text{H}^+}=\mu^0_{\text{H}^+}+RT\ln a_{\text{H}}\quad\text{и}\quad\mu'_{\text{H}^+}=\mu^{0\prime}_{\text{H}^+}+RT\ln a'_{\text{H}}$$

получается

$$\varphi=\frac{\mu^0_{\text{H}^+}-\mu^{0\prime}_{\text{H}^+}}{F}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\text{H}}}{a'_{\text{H}}}.$$

* Стандартное состояние для ионов натрия в стеклянной фазе определено уравнением (5).

Вводя обозначение $\frac{\mu^0_{H^+} - \mu^{0'}_{H^+}}{F} = \varphi^{\circ}_1$, можно привести полученное уравнение к виду:

$$\varphi = \varphi^0_1 - \vartheta \ln \frac{a'_H}{a_H}. \quad (15)$$

Величина φ в этом уравнении — разность потенциалов между стеклянной фазой и раствором — может рассматриваться как потенциал стеклянного электрода, так как эти две величины отличаются друг от друга только на постоянную (изотермическую), зависящую от устройства внутренней части стеклянного электрода.

Подстановка значения a'_H из уравнения (13) в уравнение (15) дает для потенциала стеклянного электрода

$$\varphi = \varphi^0_1 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i N^0_i}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}. \quad (16)$$

Это же самое уравнение получится, если воспользоваться не первым, а вторым из уравнений (14), введя в него активности ионов натрия из уравнения (12) и пользуясь уравнением (13).

Уравнение (16) можно преобразовать, введя в него коэффициенты β_i или γ_i (см. обозначения) вместо величин N°_i. Тогда получится

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \beta_i}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}, \quad (17)$$

где

$$\varphi^0 = \varphi^0_1 - \vartheta \lg N^{\circ}_1 \text{ и } \beta_i = \frac{N^0_i}{N^{\circ}_1}$$

и

$$\varphi = \varphi^0_2 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \gamma_i}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}, \quad (18)$$

где

$$\varphi^0_2 = \varphi^0_1 - \vartheta \lg N^0 \text{ и } \gamma_i = \frac{N^0_i}{N^{\circ}} = \frac{N^0_i}{\sum_{j=1}^{l} N^0_j}.$$

Три уравнения (17), (16) и (18) совершенно равнозначны между собой. Они являются математическим выражением обобщенной теории стеклянного электрода, учитывающей различную прочность связи ионов водорода в стеклянной фазе. Из этих трех уравнений наиболее удобным для пользования является уравнение (17). В нем коэффициенты β_i представляют относительные числа мест в стеклянной фазе, в которых ионы водорода дают i-го сорта связь, причем число мест с наиболее слабой связью (связь 1-я) принято за единицу.

Что касается коэффициентов активности α_i, то единица для их измерения может быть выбрана произвольно, так как существенными являются только отношения между ними. Удобно нормировать эти коэффициенты

активности α_1, **приняв**

$$\alpha_1 = 1\,^*.$$

Все остальные коэффициенты активности $\alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_l$ будут, очевидно, правильными дробями. При таком условии константу k уравнения (12) можно рассматривать как константу обмена ионов водорода и натрия между раствором и теми анионами стеклянной фазы, которые дают с ионами водорода связь № 1. Тогда константа обмена для мест со связью i-го сорта может быть принята равной

$$\alpha_i k = \frac{N_i^0 - N_i}{N_i} \frac{a_{\rm H}}{a_{\rm Na}}.$$

Следовательно, различные состояния ионов водорода в стеклянной фазе можно характеризовать или различными коэффициентами активности их, или различными величинами констант обмена их с ионами натрия.

Обычно для измерения pH стеклянным электродом применяются гальванические элементы типа:

$$\underbrace{\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2},\ \mathrm{KCl}\,\vdots}_{\text{Каломельный электрод}}\ \text{исследуемый раствор}\ \underbrace{|\ \text{стеклянная мембрана}\ |\ \text{стандартный раствор}\ \ \mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}}_{\text{Стеклянный электрод}} \qquad (19)$$

Электродвижущая сила (э.д.с.) такого элемента, если пренебречь диффузионным потенциалом:

$$E = \varphi_{\rm AgCl} - \varphi_{\text{стекл.}} + \varphi - \varphi_c,$$

где $\varphi_{\rm AgCl}$ — потенциал хлорсеребряного электрода в стандартном растворе (обычно раствор HCl и KCl); $\varphi_{\text{стекл.}}$ — потенциал стеклянной мембраны относительно стандартного раствора; φ — потенциал стеклянной мембраны относительно исследуемого раствора; φ_c — потенциал вспомогательного (каломельного) электрода.

Так как величины $\varphi_{\rm AgCl}$, φ_c и $\varphi_{\text{стекл.}}$ не изменяются при изменении состава исследуемого раствора, то, очевидно,

$$E = E^0 + \varphi,$$

где $E^0 = \text{const}$, т. е. э.д.с. элемента от состава раствора зависит точно так же, как и потенциал стеклянной мембраны. Поэтому уравнение (17) может применяться не только для потенциала стеклянной мембраны относительно исследуемого раствора, но и для э.д.с. соответствующего элемента.

Некоторые следствия из обобщенной теории стеклянного электрода

1. Случай однородной связи. Если предположить, что в стекле образуется только один сорт связи ионов водорода (связь 1-я), то обобщенная теория должна привести к тому же результату, что и простая теория. Действительно, если в уравнении (17) положить $l = 1$ (или $\beta_2 = \beta_3 = \ldots = 0$), то получается

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg (a_{\rm H}' + k a_{\rm Na}). \qquad (20)$$

Это уравнение тождественно с тем, которое было выведено в [1].

* Тем самым в качестве стандартного состояния для ионов водорода в стеклянной фазе выбирается состояние их в молекулах $\mathrm{HX_1}$.

2. Предельные случаи. Согласно простой теории и в соответствии с опытом стеклянный электрод ведет себя как водородный в растворах с достаточно высокой концентрацией водородных ионов и как натриевый при очень малой концентрации этих ионов. К такому же результату приводит и обобщенная теория.

а) Большая концентрация водородных ионов в растворе:

$$a_{\text{H}} \gg k a_{\text{Na}}.$$

В этом случае можно пренебречь в уравнении (17) в знаменателях дробей под знаком логарифма произведениями $\alpha_i k a_{\text{Na}}$ по сравнению с a_{H}.

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \beta_i}{a_{\text{H}}} = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} (\alpha_i \beta_i) + \vartheta \lg a_{\text{H}}$$

или

$$\varphi = \varphi_{\text{а}}^0 + \vartheta \lg a_{\text{H}}, \tag{21}$$

где константа

$$\varphi_{\text{а}}^0 = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} (\alpha_i \beta_i).$$

Уравнение (21) показывает, что в этих условиях стеклянный электрод ведет себя как водородный.

б) Очень малая концентрация водородных ионов:

$$a_{\text{H}} \ll \alpha_l k a_{\text{Na}}.$$

В этом случае в уравнении (17) в знаменателях дробей можно пренебречь величиной a_{H}. Тогда получится

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg k - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \beta_i + \vartheta \lg a_{\text{Na}}$$

или

$$\varphi = \varphi_{\text{б}}^0 + \vartheta \lg a_{\text{Na}}, \tag{22}$$

где константа

$$\varphi_{\text{б}}^0 = \varphi_0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \beta_i + \vartheta \lg k.$$

Уравнение (22) показывает, что в этих условиях стеклянный электрод ведет себя как натриевый.

Уравнения (21) и (22) аналогичны соответствующим предельным уравнениям простой теории [1]. Разница заключается только в том, что здесь переходная область распространяется на более широкий диапазон pH. В прежней теории этот диапазон определяется неравенствами:

$$a_{\text{H}} \gg k a_{\text{Na}} \text{ и } a_{\text{H}} \ll k a_{\text{Na}},$$

а в обобщенной теории:

$$a_{\mathrm{H}} \gg ka_{\mathrm{Na}} \text{ и } a_{\mathrm{H}} \ll \alpha_l k a_{\mathrm{Na}}.$$

Такое расширение переходной области находится в полном соответствии с опытом [5].

Постоянные величины φ_{a}^0 и $\varphi_{\mathrm{б}}^0$ легко могут быть определены экспериментально из измерений потенциала стеклянного электрода в области водородной его функции в растворах с известной величиной a_{H} и в области натриевой функции — в растворах с известной величиной a_{Na}.

При вычитании φ_{a}^0 из $\varphi_{\mathrm{б}}^0$ получается уравнение:

$$\lg \frac{k \sum\limits_{i=1}^{l} \alpha_i \beta_i}{\sum\limits_{i=1}^{l} \beta_i} = \frac{\varphi_{\mathrm{б}}^0 - \varphi_{\mathrm{a}}^0}{\vartheta}, \tag{23}$$

правая часть которого может быть определена экспериментально. Это уравнение накладывает условие, которому должны удовлетворять константа обмена k и коэффициенты α_i и β_i для каждого сорта стекла.

Из (21) и (23) получаются уравнения, которые позволяют вычислить φ^0 и k, если известны α_i и β_i:

$$\varphi^0 = \varphi_{\mathrm{a}}^0 + \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \alpha_i \beta_i, \tag{24}$$

$$\lg k = \frac{\varphi_{\mathrm{б}}^0 - \varphi_{\mathrm{a}}^0}{\vartheta} + \lg \frac{\sum\limits_{i=1}^{l} \beta_i}{\sum\limits_{i=1}^{l} \alpha_i \beta_i}. \tag{25}$$

Первые слагаемые в правой части уравнений (24) и (25) находятся экспериментально. Что касается вторых слагаемых, то значения содержащихся в них величин α_i и β_i должны быть подобраны для каждого сорта стекла таким образом, чтобы возможно лучше удовлетворить опытным данным. Возможность проверки правильности такого подбора констант будет показана ниже.

С л у ч а й, к о г д а в с т е к л е и м е е т с я д в а с о р т а с в я з е й ($l = 2$). Для наглядного выяснения физико-химического содержания уравнения (17)*, которое выражает обобщенную теорию, полезно рассмотреть электродное поведение таких стекол, с анионами которых ионы водорода дают только два сорта связи, характеризуемые коэффициентами активности $\alpha_1 = 1$ и α_2. Этот случай является наиболее простым для обобщенной теории и в то же время он имеет несомненный практический интерес. Уравнение (17) для $l = 2$ принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \left(\frac{1}{a_{\mathrm{H}} + ka_{\mathrm{Na}}} + \frac{\alpha_2 \beta_2}{a_{\mathrm{H}} + \alpha_2 k a_{\mathrm{Na}}} \right). \tag{26}$$

Интересно рассмотреть, как влияет изменение величин α_2 и β_2 на ход кривой зависимости φ от pH. Для большей определенности следует при-

* А равным образом и уравнений (16) и (18).

нять определенные значения для эмпирических величин $\varphi_а^0$ и $\varphi_б^0$ (нормальных потенциалов) в уравнениях (24) и (25). Пусть, например,

$$\varphi_а^0 = 0 \text{ и } \varphi_б^0 = -563\,\text{mV}.$$

Отсюда для различных значений констант α_2 и β_2 можно вычислить соответствующие значения φ^0 и k при помощи уравнений (24) и (25). Результаты таких расчетов приведены в табл. 1 (для 20° C).

На рис. 1 и 2 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (26) для различных значений констант α_2 и β_2 при $a_{Na} = 1$. Значения вели-

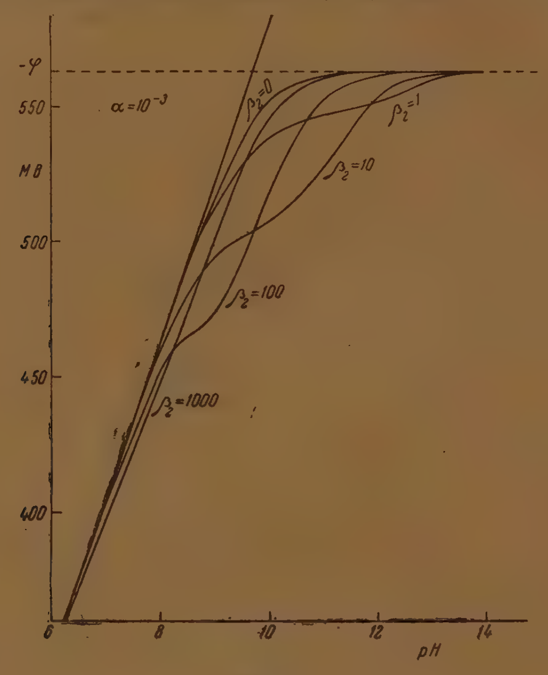


Рис. 1

чин φ^0 и k для расчета этих кривых взяты из табл. 1. Кривые для $\beta_2 = 0$ соответствуют простой теории, т. е. отсутствию более прочно связанных ионов водорода. На рис. 1 изображено семейство кривых для $\alpha_2 = 10^{-3}$, т. е. для такого случая, когда более прочно связанные ионы водорода имеют коэффициент активности, в 1000 раз меньший чем ионы, менее прочно связанные. Отдельные кривые на этом рисунке отличаются значением β_2. На рис. 2 изображены два семейства кривых, каждое из которых характеризуется определенным значением β_2 ($\beta_2 = 1$ и $\beta_2 = 100$) * при различных значениях α_2.

Из рис. 1 и 2 можно сделать следующие выводы:

1. Кривые $\varphi_{(pH)}$, как правило, имеют две точки перегиба. Первая соответствует процессу обмена менее прочно связанных ионов водорода

* $\beta_2 = 1$ означает, что число мест со связями того и другого сорта в стекле одинаково, т. е. стекло подобно двухосновной кислоте. $\beta_2 = 100$ означает, что число мест в стекле с более прочной связью в 100 раз больше числа мест с менее прочной связью водородных ионов.

в стекле на ионы натрия. После того как этот процесс в основном заканчивается, стеклянный электрод вновь в той или иной степени* приобретает свойства водородного электрода, что обусловлено электромоторным действием более прочно связанных ионов водорода. Вторая точка перегиба соответствует окончанию этого процесса и началу вытеснения из стекла более прочно связанных ионов водорода ионами натрия.

2. Эти две точки перегиба сближаются при увеличении α_2 (при приближении α_2 к единице). При некоторых значениях α_2 (и β_2) обе точки перегиба сливаются, а кривая на значительном протяжении становится близкой к прямолинейному ходу. При дальнейшем увеличении α_2 точки перегиба исчезают, и кривая становится везде вогнутой к оси абсцисс, приближаясь к той кривой, которая соответствует простой теории ($\beta_2 = 0$ или $\alpha_2 = 1$).

3. Область значений pH, в которой наступают заметные отклонения от водородной функции, зависит главным образом от β_2 (рис. 2). Так, например, отступление от водородной функции в 5 mV при $\alpha_2 = 10^{-3}$ (рис. 1) получается

$$\beta_2 = 1 \quad \text{при pH} \approx 8{,}8,$$

$$\beta_2 = 10 \quad \text{при pH} \approx 8{,}1,$$

$$\beta_2 = 100 \quad \text{при pH} \approx 7{,}5,$$

$$\beta_1 = 1000 \quad \text{при pH} \approx 6{,}7.$$

Эти свойства кривых $\varphi_{(\text{pH})}$, а также и некоторые другие, вытекающие из рис. 1 и 2, облегчают подбор коэффициентов α и на основании экспериментально полученных кривых зависимости φ от pH. Например, если экспериментальная кривая не имеет точек перегиба, дает не очень большие отклонения от простой теории, но отступления (небольшие) от водородной функции начинаются значительно раньше, чем должно быть по простой теории, то это значит, что коэффициент α_2 не слишком мал (порядка 0,1), а коэффициент β_2, наоборот, велик, т. е. в вымоченном в

Таблица 1

α_2	β_2	φ°	$-\lg k$	k
10^{-4}	1	0	9,40	$4\cdot10^{-10}$
	10	0	8,66	$2{,}2\cdot10^{-9}$
	10^2	0	7,70	$2\cdot10^{-8}$
	10^3	2	6,74	$1{,}8\cdot10^{-7}$
	10^4	17	6,00	10^{-6}
10^{-3}	1	0	9,40	$4\cdot10^{-10}$
	10	0	8,66	$2{,}2\cdot10^{-9}$
	10^2	2	7,74	$1{,}8\cdot10^{-8}$
	10^3	17	7,00	10^{-7}
10^{-2}	1	0	9,40	$4\cdot10^{-10}$
	10	2	8,74	$1{,}8\cdot10^{-9}$
	10^2	17	8,00	10^{-8}
10^{-1}	1	2	9,44	$3{,}6\cdot10^{-10}$
	10	17	8,96	$1{,}1\cdot10^{-9}$

* Эта степень зависит от численных значений α_2 и β_2.

воде стекле основную часть ионов водорода будут представлять ионы с более прочной связью, а ионы с менее прочной связью составляют лишь небольшую примесь. В то же время разница в прочности связи этих ионов сравнительно мала.

Электродвижущая сила стеклянно-водородного элемента

Некоторые исследователи (см., например, [7]) при изучении свойств стеклянных электродов вместо стеклянно-каломельного гальванического элемента (19) пользовались стеклянно-водородным элементом:

$$\underbrace{(\mathrm{Pt})\,\mathrm{H_2}}_{\text{Водородный электрод}} \Big|\ \text{исследуемый раствор}\ \underbrace{\Big|\ \text{стеклянная мембрана}\ \Big|\ \text{стандартный раствор, AgCl}\ \Big|\ \mathrm{Ag}}_{\text{Стеклянный электрод}} \qquad (27)$$

Хотя этот элемент и не пригоден для измерения pH, но для исследования самого стеклянного электрода он представляет известные преимущества,

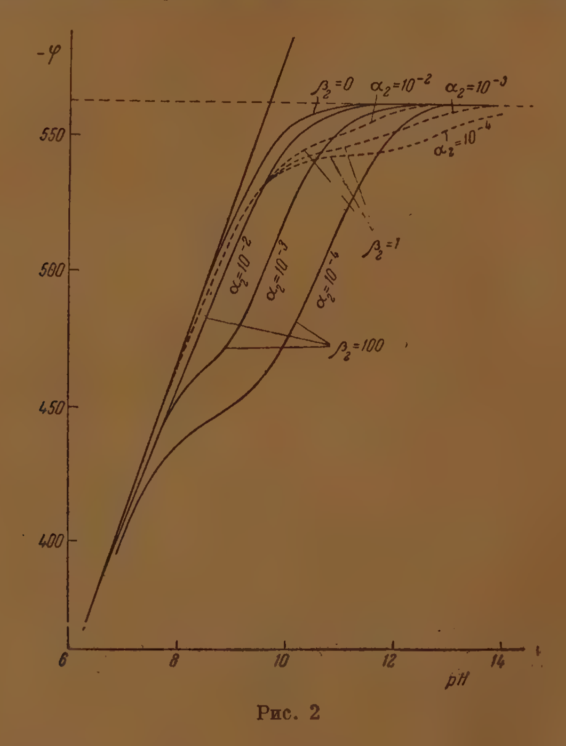


Рис. 2

так как является элементом без переноса и допускает более строгую термодинамическую обработку экспериментальных данных. Здесь будет кратко рассмотрено применение к элементу (27) обобщенной теории стеклянного электрода.

Электродвижущая сила элемента (27) равна разности потенциалов стеклянного и водородного электродов:

$$E = \varphi - \varphi_{\mathrm{H}} = \varphi - \vartheta \lg a_{\mathrm{H}}. \qquad (28)$$

Если в уравнение (28) подставить значение φ из (17), то получится

$$E = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \beta_i}{1 + \alpha_i kx}, \tag{29}$$

где $x = a_{Na}/a_H$.

Это уравнение показывает, что согласно обобщенной (а следовательно, и простой) теории э. д. с. элемента (27) является однозначной функцией отношения x активностей ионов натрия и водорода в растворе, но не абсолютной величины этих активностей, как это было для э. д. с. элемента (19), выражаемой уравнением (17). Экспериментальная проверка этого заключения будет дана в другой статье.

Отношение активностей x может быть определено в растворе экспериментально различными методами, применяемыми для измерения активностей электролитов. Например, в растворе, содержащем ионы хлора, отношение x может быть определено из измерений активностей NaCl и HCl.

$$x = \frac{a_{Na}}{a_H} = \frac{a_{NaCl}}{a_{HCl}}.$$

В щелочных растворах

$$x = \frac{a_{Na}}{a_H} = \frac{a_{NaOH}}{p_{H_2O} k_{H_2O}},$$

где p_{H_2O} — парциальное давление паров воды над раствором, а $k_{H_2O} = \frac{a_H a_{OH}}{p_{H_2O}}$ — константа электролитической диссоциации воды.

Для элемента (27), в котором взят настолько щелочной исследуемый раствор, что в нем $\alpha_l kx \gg 1$ или $\alpha_l k a_{Na} \gg a_H$, уравнение (29) принимает вид, аналогичный уравнению (22)

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg x + \vartheta \lg \frac{k}{\sum_{i=1}^{l} \beta_i} = \varphi_б + \vartheta \lg x. \tag{30}$$

Для растворов, в которых $kx \ll 1$ или $k a_{Na} \ll a_H$:

$$E = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \alpha_i \beta_i = \varphi_a^0, \tag{31}$$

аналогично уравнению (21).

При помощи уравнений (30) и (31) можно определить экспериментально константы φ_a^0 и $\varphi_б^0$, а на основании их по уравнениям (24) и (25) — величины k и φ^0, если известны константы α_i и β_i.

Если поведение стеклянного электрода подчиняется простой теории, т. е. если $\beta_2 = \beta_3 = \cdots = \beta_l = 0$, то уравнение (29) переходит в

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg (1 + kx), \tag{32}$$

а уравнения (30) и (31) в

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg k + \vartheta \lg x \tag{33}$$

и

$$E = \varphi^0. \tag{34}$$

Уравнения (33) и (34) дают возможность в этом случае определить константу обмена из двух измерений э.д.с. элемента (27): одного в области водородной функции стекла, а другого — натриевой.

На рис. 3 изображены две кривые, графически представляющие уравнение (32) при $\varphi^0 = 0$ для двух значений константы обмена: $k = 10^{-10}$ (кривая *1*) и $k = 10^{-8}$ (кривая *2*). Горизонтальный участок кривой относится к области значений x, в которой стеклянный электрод проявляет водородную функцию. Прямолинейные наклонные участки кривых соответствуют натриевой функции электродов. Экспериментальные кривые, так же как и кривые, соответствующие обобщенной теории (кривая *3*

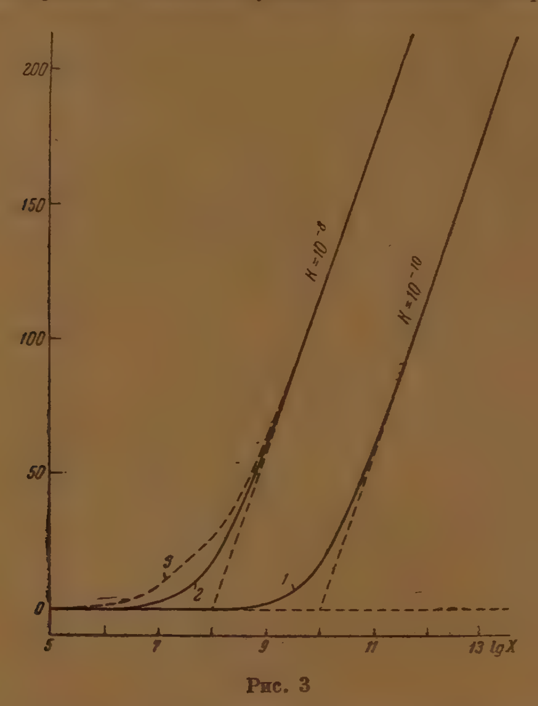


Рис. 3

на рис. 3), отличаются от кривой *2*, отвечающей простой теории, более широким интервалом значений x, в котором наблюдается переход стеклянного электрода от водородной функции к натриевой, а также большей величиной отклонений от водородной и натриевой функции в этом интервале.

Сравнение теории с опытом

Как уже было выяснено выше, обобщенная теория стеклянного электрода качественно объясняет расхождения между простой теорией и опытом. Для предварительной количественной проверки обобщенной теории можно воспользоваться экспериментальными данными Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой, полученными ими в 1933 г. и послужившими им для проверки простой теории [5]. Эти экспериментальные данные для потенциала стеклянного электрода (по отношению к насыщенному каломельному) при различных значениях pH и a_{Na} приведены в столбцах 1 и 2 табл. 2 для стекла ЭС-1 состава: SiO_2 — 72%, Na_2O — 22%, CaO — 6%. Приведенные в таблице данные получены при комнатной температуре, колебания которой лежали в пределах 20° ± 3. Принимая также во внимание приближенность принятых значений величины a_{Na} для разных концентраций ионов натрия, нужно считать, что наибольшая возможная ошибка данных Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой для потенциала

Таблица 2

pH	−φ экспер. mV	−φ, вычислено по уравнениям					
		(35)	Δ_1	(36)	Δ_2	(37)	Δ_3
$a_{Na} = 4$ ($c_{Na} \approx 5$)							
8	500	500	0	500	0	500	0
9	555	558	3	558	3	556	1
9,81	595	599	4	601	6	597	2
10	603	614	11	611	8	607	4
11,5	652	671	19	656	4	657	5
11,72	657	674	17	659	2	660	3
12,08	663	677	14	666	3	667	4
12,37	669	678	9	670	1	672	3
12,5	671	679	8	672	1	673	2
12,78	678	679	1	675	− 3	676	− 2
12,83	677	679	2	675	− 1	676	− 1
13	677	679	2	677	0	677	0
13,28	679	679	0	679	0	679	0
13,4	679	679	0	679	0	679	0
13,61	681	680	− 1	680	− 1	679	− 2
14	680	680	0	680	0	680	0
$a_{Na} = 2{,}14$ ($c_{Na} \approx 3$)							
7,5	475	471	− 4	471		471	− 4
12,3	683						
	677	693	+10		− 3		− 1
12,8	690		16	680	+ 3	682	+ 5
	692	694	4		− 2		− 1
			2	688	− 4	689	− 3
13,2	696	695	− 1	693	− 3	693	− 3
13,6	696	695	− 1	695	− 1	696	0
$a_{Na} = 0{,}66$ ($c_{Na} = 1$)							
9	556	558	2	558	2	557	1
10,4	631	638	7	637	6	634	3
11,2	667	681	14	674	7	669	2
11,64	685	700	15	688	3	685	0
12	696	711	15	696	0	695	− 1
12,81	716	722	6	710	− 6	711	− 5
13,08	718	724	6	715	− 3	716	− 2
13,28	721	724	3	718	− 3	718	− 3
13,61	723	725	2	721	− 2	721	− 2
14	724	725	1	724	0	723	− 1

стеклянного электрода при различных активностях ионов натрия может составлять не менее ± 5 мв.

Путем подбора были найдены такие значения констант α_i и β_i, которые давали хорошее совпадение величин φ, вычисленных по уравнению (17), с экспериментальными данными при $a_{Na} = 4$. Затем при помощи уравнения (17) при тех же значениях α_i и β_i были вычислены потенциалы стеклянного электрода φ для различных значений pH при двух других активностях ионов натрия (2, 14 и 0,66). Вычисленные значения φ сравнивались с найденными экспериментально. Такое сравнение было произведено при двух предположениях:

1) число сортов связи ионов водорода в стекле равно двум ($l=2$); в этом случае нужно подобрать значения только двух констант α_2 и β_2;

2) число сортов связи равно трем ($l=3$); в этом случае необходимо подобрать значения четырех констант α_2, α_3, β_2 и β_3.

Следует отметить, что произвол в подборе численных значений констант α и β сравнительно мал, так как хорошее совпадение с экспериментальными данными при одном значении a_{Na} получается только для узкого интервала значений той и другой константы.

Подобранные значения α_i и β_i, а также вычисленные по уравнениям (24) и (25) из экспериментальных данных при $a_{Na}=4$ константы k и φ^0 приведены в табл. 3.

В той же таблице приведены вычисленные из экспериментальных данных константы k и φ^0, соответствующие простой теории (один сорт связи). При подстановке численных значений констант из табл. 3 в уравнение (17) получаются для 20° соответственно три уравнения:

1) для $l=1$ (простая теория)

$$\varphi = -36 + 58\lg(a_H + 1{,}95\cdot10^{-12}a_{Na}); \tag{35}$$

2) для $l=2$

$$\varphi = -35 - 58\lg\left(\frac{1}{a_H + 5{,}6\cdot10^{-12}a_{Na}} + \frac{0{,}04}{a_H + 1{,}12\cdot10^{-13}a_{Na}}\right); \tag{36}$$

3) для $l=3$

$$\varphi = -17 - 58\lg\left(\frac{1}{a_H + 2{,}9\cdot10^{-11}a_{Na}} + \frac{1}{a_H + 2{,}9\cdot10^{-12}a_{Na}} + \frac{0{,}1}{a_H + 1{,}45\cdot10^{-13}a_{Na}}\right). \tag{37}$$

Вычисленные по уравнениям (35), (36) и (37) значения потенциала стеклянного электрода приведены в столбцах 3, 5 и 7 табл. 2, в которой они сопоставлены с экспериментально найденными значениями потенциала, приведенными в столбце 2. В столбцах 4, 6 и 8 табл. 2 приведены расхождения Δ между вычисленными по трем уравнениям и найденными экспериментально потенциалами:

$$\Delta = \varphi_{выч.} - \varphi_{найд.}$$

Таблица 3

Число сортов связи l	Уравнения	α_2	α_3	β_2	β_3	k	φ^0, mV
1	(35) (простая теория)	—	—	0	0	$1{,}95\cdot10^{-12}$	—36
2	(36)	0,02	—	2	0	$5{,}6\cdot10^{-12}$	—35
3	(37)	0,1	0,005	10	20	$2{,}9\cdot10^{-11}$	—17

Из таблицы видно, что расчет по уравнению (37) дает хорошее совпадение с опытными данными, причем ни в одном случае расхождение не выходит за пределы возможной экспериментальной ошибки. Расчет по уравнению (36) также дает удовлетворительное, хотя и несколько худшее соответствие с опытом. Однако и в этом случае в переходной области (от водородной к натриевой функции) расхождение с опытом много меньше, чем при применении простой теории [уравнение (35)]. В табл. 4 приведены

Таблица 4

Средние расхождения Δ между вычисленными теоретически и найденными значениями потенциала стеклянного электрода

Принятое число сортов связи l	3	2	1
Вычислено по уравнению:	(34)	(36)	(37)
$\bar{\Delta}$, mV	$\bar{\Delta}_3$	$\bar{\Delta}_2$	$\bar{\Delta}_1$
Среднее значение $\bar{\Delta}$ для всех данных табл. 2	2,0	2,5	6
Среднее значение для переходной области	2,7	3,6	10

средние значения расхождения Δ между теорией и опытом по всем имеющимся данным, а также по данным только для переходной области стеклянного электрода для всех трех разобранных случаев ($l = 1$, $l = 2$ и $l = 3$). Из табл. 4 также видно, что предположения о наличии в электродном стекле трех и двух сортов связи ионов водорода приводят к хорошему соответствию обобщенной теории с опытом. Простая теория, предполагающая наличие только одного сорта связи, давая хорошее соответствие с опытом в областях водородной и натриевой функций стеклянного электрода, приводит для переходной области к грубым отклонениям от экспериментальных данных, достигающим 19 mV, что в несколько раз превышает возможную ошибку опыта.

Особенно существенным подтверждением правильности обобщенной теории стеклянного электрода является то обстоятельство, что константы α и β, подобранные на основании данных для одной концентрации ионов натрия, воспроизводят ход кривой потенциала стеклянного электрода в зависимости от pH при других концентрациях ионов натрия с той же степенью соответствия экспериментальным данным.

Вывод основных уравнений для случая, когда ионы натрия имеют различную прочность связи с разными анионами стеклянной фазы

В этой статье для упрощения все выводы были сделаны в предположении равноценности связей ионов натрия со всеми анионами стеклянной фазы. Однако такое упрощающее предположение не является необходимым. Ниже будет показано, какие изменения вносит принятие неравноценности связей ионов натрия в интерпретацию выводов, сделанных выше. В этом случае константа равновесия α_i в уравнении (7) для различных сортов анионов X_i зависит от прочностей связи не только ионов водорода, но и натрия

$$\alpha_i \sim \left(e^{-\Phi_H/RT} / e^{-\Phi_{Na}/RT}\right),$$

где Φ_H и Φ_{Na} — свободные энергии связи ионов водорода и натрия с анионом стеклянной фазы X_i. Поэтому константу равновесия α_i можно рассматривать как отношение двух величин, из которых одна (α_i^H) определяется прочностью связи ионов водорода, а другая (α_i^{Na}) — ионов натрия с анионами X_i:

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^H}{\alpha_i^{Na}}. \tag{38}$$

Поэтому уравнение (7) можно написать в форме

$$\frac{a'_{\mathrm{H}}}{a'_{\mathrm{Na}}} = \frac{\alpha_i^{\mathrm{H}} N_i}{\alpha_i^{\mathrm{Na}} (N_i^0 - N_i)}. \qquad (39)$$

Соответственно этому вместо уравнения (8) получается

$$\frac{a'_{\mathrm{Na}}}{a'_{\mathrm{H}}} = \frac{\sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{Na}} (N_i^0 - N_i)}{\sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{H}} N_i} \qquad (40)$$

или

$$\frac{a'_{\mathrm{Na}}}{\sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{Na}} (N_i^0 - N_i)} = \frac{a'_{\mathrm{H}}}{\sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{H}} N_i}. \qquad (41)$$

Левая часть уравнения (41) содержит величины, относящиеся только к ионам натрия, а правая — только к ионам водорода, так как в первом приближении энергия связи, а значит, и величины α_i^{H} и α_i^{Na} можно считать постоянными, характерными для соответствующих ионов. Поэтому как правая, так и левая дробь в уравнении (41) должны равняться некоторой постоянной величине, которую можно сделать равной единице путем соответствующего нормирования активностей свободных ионов натрия и водорода в стеклянной фазе. Отсюда следует

$$a'_{\mathrm{Na}} = \sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{Na}} (N_i^0 - N_i) \qquad (42)$$

и

$$a'_{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{H}} N_i. \qquad (43)$$

Вместо прежнего уравнения (9) теперь получилось уравнение (43), а вместо (5) — уравнение (42). Уравнения (42) и (43) позволяют рассматривать не только активность свободных ионов водорода, но и активность свободных ионов натрия как величины, складывающиеся аддитивно из соответствующих «парциальных активностей» связанных ионов $\alpha_i^{\mathrm{H}} N_i$ и $\alpha_i^{\mathrm{Na}} (N_i^0 - N_i)$, а величины α_i^{H} и α_i^{Na} как коэффициенты активности связанных ионов.

Из уравнений (12), (38), (39) и (43) получается взамен (13):

$$a'_{\mathrm{H}} = \sum_{i=1}^{l} \alpha_i^{\mathrm{H}} N_i = a_{\mathrm{H}} \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i (\alpha_i^{\mathrm{Na}} N_i^0)}{a_{\mathrm{H}} + \alpha_i k a_{\mathrm{Na}}}. \qquad (44)$$

Уравнение (44) отличается от (13) только тем, что в нем в числителях дробей под знаком суммы вместо числа анионов i-го сорта N_i^0 стоит произведение $\alpha_i^{\mathrm{Na}} N_i^0$.

Для потенциала стеклянного электрода вместо уравнения (16) получается

$$\varphi = \varphi_3^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i (\alpha_i^{\mathrm{Na}} N_i^0)}{a_{\mathrm{H}} + \alpha_i k a_{\mathrm{Na}}}. \qquad (45)$$

Уравнение (17) может быть оставлено без изменения его вида, но константы φ^0 и β_i приобретут несколько иной смысл, а именно:

$$\varphi^0 = \varphi_3^0 - \vartheta \lg (\alpha_1^{Na} N_1^0) \quad (\text{вместо } \varphi^0 = \varphi_3^0 - \vartheta \lg N_1^0)$$

и

$$\beta_i = \frac{\alpha_i^{Na} N_i^0}{\alpha_1^{Na} N_1^0} \quad \left(\text{вместо } \beta_i = \frac{N_i^0}{N_1^0}\right).$$

Таким образом, если отказаться от сделанного в статье предположения о равноценности связей ионов натрия со всеми анионами стеклянной фазы, то основное уравнение (17) остается без изменений, но физический смысл входящих в него констант несколько изменяется, а именно:

1. Константа φ^0 включает в себя не концентрацию N_1^0 анионов X_1, а активность $(\alpha_1 N_1^0)$ ионов натрия, связанных с этими анионами, когда ионы натрия заполняют все N_1^0 мест со связью 1-й.

2. Коэффициенты β представляют собою не отношение концентраций анионов X_i и X_1 в стеклянной фазе, а отношение активностей ионов натрия, связанных с анионами X_i и X_1, когда ионы натрия заполняют все N_1^0 и N_i^0 мест со связями 1-го и i-го сорта. Коэффициент β_1 и в этом случае равен единице.

3. Коэффициенты α_i представляют собою не коэффициенты активности ионов водорода, связанных с анионами X_i, а отношение коэффициентов активности ионов водорода и натрия, связанных с этими анионами, в соответствии с уравнением (38). В этом случае также можно принять $\alpha_1 = 1$, что будет означать, что в качестве стандартного состояния и для ионов натрия и для ионов водорода принято такое состояние их, в котором они связаны с анионами X_1.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные критические замечания.

Выводы

Разработана теория, которая позволяет количественно вывести зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора не только в тех областях, где стеклянный электрод ведет себя. как водородный и как натриевый, но и в переходной области. Эта теория основана на представлении о существовании обмена ионами натрия и водорода между стеклянной и водной фазами, причем учитывается неравноценность связей водородных ионов в стекле.

Теория хорошо подтверждается имеющимися экспериментальными данными.

Из теории выведен ряд следствий, характеризующих важнейшие свойства стеклянных электродов.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 9. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
2. Б. П. Никольский и Е. А. Матерова, Журн. физ. химии, 25, 1335, 1951.
3. M. Dole, Journ. Chem. Phys., 2, 862, 1934.
4. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, М.—Л., 1937.
5. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 513, 1937.
6. E. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., 33, 842, 1929; Е. Гугенгейм, Современная термодинамика, М.—Л., 1941.
7. M. Dole, The Glas Electrode, N. Y., 1940.

О ГЕТЕРОДИНАМИЧНОСТИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая

Известно, что в основе строения силикатных стекол лежат остовы из атомов кислорода и кремния, связанных между собою прочными и упругими связями. Согласно современным представлениям, кремний-кислородные остовы силикатных стекол состоят из правильных тетраэдров SiO_4, соединенных вершинами. При этом валентные углы у атомов кремния, т. е. углы между связями O — Si — O, сохраняют свое неизменное значение тетраэдрических углов как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии.

Наоборот, величины углов между связями Si — O — Si, характеризующие взаимное расположение тетраэдров, при соединении их вершинами, в стеклах могут принимать изменяющиеся, от связи к связи, значения. В силу этого различия валентных углов Si — O— Si, трехмерная сетка кремний-кислородного остова стекол оказывается криволинейной, т. е. лишенной признака дальнего порядка.

Ближний порядок в стеклах выступает с особенной наглядностью. В чистом кварцевом стекле все атомы кремния соединены в тетраэдры через атомы кислорода.

Благодаря переменной величине углов Si — O — Si при вершинах тетраэдров пространственная сетка кварцевого стекла криволинейна.

Переход от стеклообразного состояния к жидкому прежде всего сопровождается возникновением подвижности криволинейной сетки.

Выше температуры размягчения сетка становится не только криволинейной, но и непрерывно изгибающейся во всех направлениях.

Кроме того, с повышением температуры и особенно в интервале размягчения сильно нарастает роль «пересадочных процессов», т. е. обмен атомов местами. В первую очередь начинают обмениваться местами наиболее слабо связанные атомы — катионы металлов.

Общий характер архитектуры кремний-кислородных остовов стекол зависит от отношения числа атомов кислорода и кремния. Минимальное значение этого отношения равно двум. Это отношение удовлетворяется в чистом кварцевом стекле. Все кремний-кислородные тетраэдры в кварцевом стекле соединены своими вершинами через атомы кислорода. Криволинейная, пространственная сетка кварцевого стекла осуществляется за счет одного типа связей: — связей Si — O — Si.

Такого рода стекло с одним типом стеклообразующих связей, мы называем гомодинамическим.

В силикатных стеклах отношение числа атомов кислорода к числу атомов кремния всегда больше двух:

$$O/Si > 2.$$

Дополнительные атомы кислорода размещаются в тех местах остова, в которых тетраэдры не имеют общих вершин, соединенных через один атом кислорода. Это делает возможным размещение двух атомов кислорода вместо одного в не связанных вершинами тетраэдрах.

Проследим как будет изменяться строение кремний-кислородного остова силикатных стекол при повышении отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния в пределах:

$$\text{от } O/Si = 2 \text{ до } O/Si = 3.$$

Согласно сказанному выше, с повышением отношения O/Si от своего минимального значения, равного двум (в случае кварцевого стекла), кремний-кислородная структура начинает обладать все большим числом тетраэдров, не соединенных вершинами.

Другими словами, разветвленность структуры кремний-кислородного остова, максимальная в случае O/Si = 2 (кварцевое стекло), начинает уменьшаться и стремится к нулю при приближении O/Si к значению, равному трем.

При O/Si = 3 кремний-кислородный остов превращается в изогнутую в пространстве метасиликатную цепочку состава $(SiO_3)_\infty$.

Все силикатные стекла с отношением O/Si>2 являются структурами гетеродинамическими.

Этим термином мы хотим определить то, что в них имеют место два рода связей: более упругие связи — внутри кремний-кислородного остова и менее упругие связи — между катионами металлов и кислородными атомами остова, не занимающими мест в общих вершинах.

В работе [1] была показана роль возникновения «локальных связей» в процессе застеклования.

Методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что в процессе застеклования глюкозы, фенолфталеина и фенолформальдегидной смолы роль локальных связей, вызывающих застеклование, играют водородные связи.

В соответствии с незначительной энергией этих связей температуры застеклования перечисленных веществ лежат не высоко.

В случае силикатных стекол локальными связями являются ионные связи между катионами металлов и кислородными атомами анионного Si — O остова.

В соответствии с большей энергией ионных связей температура застеклования силикатных стекол лежит гораздо выше.

На протяжении ряда лет одним из нас разрабатывалась и применялась квантовая теория теплоемкости гетеродинамических структур [2—4]. В этих работах отмечалось значение температурного хода теплоемкости стекол при низких температурах для изучения их структуры.

Указывалось также [3, 4], что понятия гетеродинамичность и анизотропия не тождественны и что большинство стекол неорганического и органического происхождения хотя и изотропны, но гетеродинамичны.

Теория теплоемкости гетеродинамических структур дает прежде всего возможность установить по ходу теплоемкости наличие или отсутствие цепочечной структуры. Этот метод основан на применимости для цепочечных структур нашего уравнения:

$$c_{1(3)} = D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right], \qquad (1)$$

где $\Theta_1 = \frac{h\nu_{\text{макс}}}{k}$ и $\Theta_3 = \frac{h\nu'}{k}$; где $\nu_{\text{макс}}$ — дебаевская максимальная частота; ν' — максимальная частота «внешних» колебаний звеньев данной цепочки в совокупном силовом поле окружающих цепей, $D_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ — функция теплоемкости Дебая, $D_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ — функция теплоемкости изолированной цепочки,

по работам [2, 4], выражаемая уравнением:

$$D_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)=6R\frac{T}{\Theta}\int_0^{\frac{\Theta}{T}} x(\exp x-1)^{-1}\,dx-3R\frac{\Theta}{T}\left(\exp\frac{\Theta}{T}-1\right)^{-1}, \qquad (2)$$

$$x=h\nu/kT.$$

В одной из наших работ [5] мы произвели обработку экспериментальных данных Келли по теплоемкостям кристаллического метасиликата натрия [6] в температурном интервале 53,6°—294,5° К. Было установлено [5], что ход темплоемкости кристаллического метасиликата натрия прекрасно выражается квантовой функцией теплоемкости взаимодействующих цепочек, согласно уравнению (1), подсчитанной на 4 грамм-атома, соответственно составу метасиликатной цепочки $(SiO_3)_\infty$.

Кроме того, была добавлена теплоемкость двух грамм-атомов, катионов натрия по функциям теплоемкости Планка—Эйнштейна для «независимых вибраторов».

Таким образом, молекулярная теплоемкость кристаллического Na_2SiO_3 выражается уравнением:

$$C_{(Na_2SiO_3)\text{крист.}}=4C_{1\,(0,3)}+2E\left(\frac{256}{T}\right). \qquad (3)$$

Заметим, что характеристическая температура для ионов натрия $\Theta=256°$ в работе [5] не была подобрана «по способу наилучшего совпадения», а непосредственно взята из цитированной работы Келли по следующим соображениям. В этой работе для теплоемкости ортосиликата натрия:

приводится эмпирическая формула

$$C_{(Na_4SiO_4)}=D_3\left(\frac{227}{T}\right)+4E\left(\frac{256}{T}\right)+4E\left(\frac{677}{T}\right).$$

Мы относим вклад теплоемкости $4E\left(\frac{256}{T}\right)$ к четырем независимым вибраторам — ионам натрия в Na_4SiO_4. Допустив, что идентичная связь имеется у ионов натрия и в кристаллическом метасиликате (Na_2SiO_3), мы получили формулу (3), прекрасно передающую экспериментальные данные.

Следует пояснить, что входящее в первый член уравнения (3) выражение $4C_{1(0,3)}$ содержит две характеристические температуры: Θ_1 — пропорциональную максимальной частоте колебаний атомов цепочки $(SiO_3)_\infty$ и Θ_3 — пропорциональную внешней частоте колебаний цепочки. Для обеих этих частот в работе [5] были получены значения:

$$\Theta_1=1323° \quad \text{и} \quad \Theta_3=0{,}3\cdot1323=397°.$$

Обращает на себя внимание высокое значение Θ_1, отвечающее большой упругости самой метасиликатной цепочки.

Замечательным оказывается тот факт, что и для $MgSiO_3$, в своей основе так же имеющего цепочки (SiO_3), характеристические температуры Θ_1 и Θ_3 оказались почти в точности такими же, как и в случае Na_2SiO_3. Это также было показано в работе [5].

Этот факт очень важен. Он является дополнительным свидетельством в пользу представления о большой жесткости анионного цепочечного остова метасиликатов и неизменности его свойств при различных катионах.

Табл. 1 иллюстрирует очень хорошее совпадение экспериментальных и подсчитанных по уравнению (3) данных для (Na_2SiO_3).

Таблица 1

Теплоемкости кристаллического метасиликата натрия, подсчитанные по уравнению (3), и экспериментальные — по данным работы [6] в кал/моль град

T °K	$4C_{1(0,3)}$	$2E\left(\frac{256}{T}\right)$	$C_{теор.}$	$C_{эксп.}$
81,3	3,11	5,50	8,61	8,73
85,9	3,50	5,90	9,40	9,40
95,8	4,18	6,78	10,96	10,89
105,0	4,85	7,38	12,23	12,21
114,7	5,55	7,96	13,51	13,53
124,6	6,26	8,50	14,76	14,72
134,8	7,00	8,84	15,84	15,87
144,9	7,69	9,25	16,94	16,93
155,1	8,41	9,54	17,95	17,95
165,2	9,05	9,79	18,84	18,79
174,8	9,62	9,98	19,60	19,59
184,8	10,20	10,15	20,35	20,35
194,6	10,76	10,32	21,08	21,08
205,4	11,37	10,46	21,83	21,83
216,0	11,91	10,60	22,51	22,49
226,8	12,50	10,72	23,22	23,16
237,5	13,01	10,83	23,94	23,77
248,4	13,50	10,94	24,44	24,47
259,7	13,96	11,00	24,96	24,91
272,0	14,50	11,07	25,57	25,55
282,7	14,94	11,12	26,06	26,06
290,5	15,22	11,16	26,38	26,38
294,5	15,38	11,19	26,57	26,63

Для проверки практической применимости нового метода исследования стекол, основанного на теории теплоемкости гетеродинамических структур, мы остановились на стекле состава Na_2O — 50% и SiO_2 — 50%. Можно было ожидать, что и в стеклообразном состоянии будет иметь место цепочечная структура SiO- остова. Ионы натрия заполняют октаэдрические пустоты между кислородными атомами изогнутых в пространстве цепочек SiO_3 и связывают их электростатическими силами.

Упругость самих SiO_3 цепочек в Na_2SiO_3 стекле должна мало отличаться от их упругости в кристаллических метасиликатах; «боковое» ионное взаимодействие также. Заметного различия можно ожидать только в колебаниях ионов натрия.

Известно, что в застеклованных силикатах натрия, как это было показано в работе [7], электропроводность намного выше, чем в кристаллическом состоянии. Это различие в электропроводности указывает, как и многие другие факты, на ослабление связи ионов натрия с остовом в стеклообразном веществе, по сравнению с кристаллическим.

Опираясь на неизменность упругости цепочечных кремний-кислородных остовов в метасиликатах, естественно было сделать допущение, что и в случае Na_2SiO_3 стекла также будет применимо уравнение (1) с теми же значениями характеристических температур кремний-кислородного остова $\Theta_1 = 1323°$ и $\Theta_3 = 0{,}3 \cdot 1323° = 397°$, но с несколько пониженным значением характеристической температуры для двух натриевых привесок.

Далее, представлялось необходимым определить наиболее подходящий температурный интервал для исследования Na_2SiO_3 стекла по новому методу. Как было показано ранее [3], уравнение (1) математически переходит в T^3 — закон Дебая при $T \to 0$. Практически при $T = 0{,}1\ \Theta_{1(3)}$ уже будет выполняться закон T^3.

При столь низких температурах, измерения теплоемкости уже не могут раскрыть структуру стекла (цепи, слои). Однако при средних температурах, т. е. при температурах, лежащих между $0{,}1\ \Theta_{1(3)}$ и $0{,}4\ \Theta_{1(3)}$ этот метод вполне пригоден для указанной цели [8].

Напомним, что

$$\Theta_{1(3)} = \Theta_1^{1/3} \cdot \Theta_3^{2/3},$$

как это было показано в прежних работах [3] и [4].

В случае метасиликатов натрия и магния

$$\Theta_{1(31)} = (1323)^{1/3} \cdot (397)^{2/3} = 594° \text{ K}.$$

Таким образом, ниже температуры $T = 0{,}1\ \Theta_{1(3)}$, т. е. ниже $T = 59{,}4$°K, теплоемкость метасиликата натрия и теплоемкость стекла состава Na_2O — 50% и SiO_2 — 50% будет подчиняться закону кубов Дебая.

Отсюда следует, что изучение цепочечной структуры стекла состава Na_2SiO_3 должно основываться на измерениях теплоемкости, начиная от 60° K и выше.

Всего было измерено 45 значений теплоемкости стеклообразного Na_2SiO_3 в температурном интервале от 63,740° до 162,48° K *[10].

Результаты измерений приведены в табл. 2 (стр. 749).

Теоретическая обработка этих данных производилась по формуле (1).

Значения характеристических температур Θ_1 и Θ_3 в уравнении (1) на основании работы [5] и сказанного ранее были приняты такими же, как и для кристаллического Na_2SiO_3, т. е. $\Theta_1 = 1323°$ и $\Theta_3 = 0{,}3 \cdot 1323°$.

В соответствии с этим допущением уравнение (1) для теплоемкости цепочечного аниона состава $(SiO_3)_\infty$ принимает вид:

$$C_{(SiO_3)\infty} = 4\left\{D_1\left(\frac{1323}{T}\right) - 0{,}3\left[D_1\left(\frac{0{,}3 \cdot 1323}{T}\right) - D_3\left(\frac{0{,}3 \cdot 1323}{T}\right)\right]\right\} \qquad (4)$$

На рис. 1 кривая *3* построена на основании этого уравнения и дает ясное представление о величине вклада в общую теплоемкость стекла, от колебаний анионного кремний-кислородного цепочечного остова $(SiO_3)_\infty$.

Если по уравнению (4) продолжить кривую *3* рис. 1 до температуры абсолютного нуля, то площадь, лежащая под этой кривой, будет мерой колебательной внутренней энергии анионного, кремний-кислородного цепочечного остова Na_2SiO_3 стекла.

---

* Измерения теплоемкости Na_2SiO_3 стекла были осуществлены нами в лаборатории, руководимой И. И. Стрелковым, которому авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность за предоставление низкотемпературной калориметрической установки и за ряд ценных методических указаний и советов при организации и проведении измерений теплоемкости.

Таблица 2

Молекулярная теплоемкость Na_2SiO_3 стекла 0°C = 273,16°K. Мол. вес Na_2SiO_3 = = 122,054

T° K	C, кал/моль·град	T° K	C, кал/моль·град	T° K	C, кал/моль·град	T° K	C, кал/моль·град
63,740	6,693	84,425	9,887	103,60	12,56	126,44	15,56
66,752	7,245	84,524	9,936	104,27	12,76	129,83	15,82
67,682	7,602	87,328	10,49	106,45	12,98	135,58	16,04
79,886	7,902	89,854	10,81	107,33	13,17	138,86	16,90
61,635	8,092	92,546	11,11	109,23	13,30	145,30	17,50
72,754	8,424	94,550	11,49	110,33	13,58	149,10	17,93
74,876	8,567	95,344	11,49	112,08	13,52	152,47	17,66
75,480	8,834	97,924	11,76	113,29	14,03	155,87	18,55
78,086	9,161	97,976	12,07	115,59	14,18	159,23	18,77
78,226	9,023	100,71	12,47	118,99	14,76	162,48	19,18
81,052	9,416	101,16	12,40	119,41	14,19		
81,494	9,749			122,95	15,01		

Путем подбора по нескольким экспериментальным точкам и при помощи таблиц функций теплоемкости Планка—Эйнштейна была определена величина характеристической температуры для «автономных вибраторов» — катионов натрия. Она оказалась равной $\Theta_{Na} = 232°$ K. Напомним, что для кристаллического Na_2SiO_3 согласно [5] и уравнению (3) характеристическая температура имела несколько более высокое значение, а именно $\Theta_{Na} = 256°$ K.

Это соответствует ожидаемому ослаблению связи ионов Na^+ в стекле по сравнению с кристаллом.

Учитывая, что в граммолекуле Na_2SiO_3 стекла содержится 2 грамм-атома катионных привесок Na^+, формулу для молярной теплоемкости Na_2SiO_3, стекла, следует написать в таком виде:

$$C_{(Na_2SiO_3)\ стекл.} = 4C_{1\,(0,3)} + 2E\left(\frac{232}{T}\right), \qquad (5)$$

где $C_{1\,(0,3)}$ берется из уравнения (4).

На рис. 1 кривая *1* построена по уравнению (5) при помощи таблиц наших функций [9] и таблиц функций теплоемкости Планка и Эйнштейна.

Кривая *2* на том же рисунке изображает ход теплоемкости кристаллического Na_2SiO_3 на основании экспериментальных данных Келли [6], а также на основании уравнения (3), дающего практически полное совпадение с данными Келли. Разность ординат между точками на кривой *3* теплоемкости анионного остова и кривой *1* для Na_2SiO_3 стекла по уравнению (5) является мерой вклада в общую теплоемкость от колебаний катионов.

Площадь, заключенная между кривыми *1* и *3*, продолженными к температуре абсолютного нуля, по уравнениям (5) и (4) дает величину внутренней энергии катионов.

На теоретической кривой рис. 1 помещено 42 экспериментальных значения теплоемкостей Na_2SiO_3 стекла в интервале температур от 66,752° до 162,48° K.

Центры кружков хорошо ложатся на теоретическую кривую, особенно в интервале между 85 и 145° K. Такое хорошее приближение экспериментальных точек к теоретической кривой является очень веским аргументом

в пользу цепочечной структуры кремний-кислородного остова Na_2SiO_3 стекла.

Попытаемся теперь сопоставить изложенные в этой работе представления.

При увеличении отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния возникает все больше «мест разрыва» сетки, т. е. в структуру стекла включается все большее число атомов кислорода, не связанных между собою через атомы кремния.

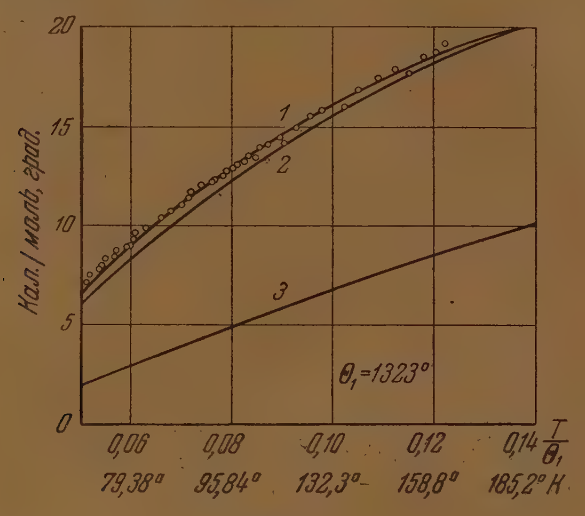


Рис. 1

В «местах разрыва» размещаются катионы металлов, как это показано на рис. 3. Стекло приобретает при этом гетеродинамический характер. Разветвленность кремний-кислородного остова понижается по мере роста отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния.

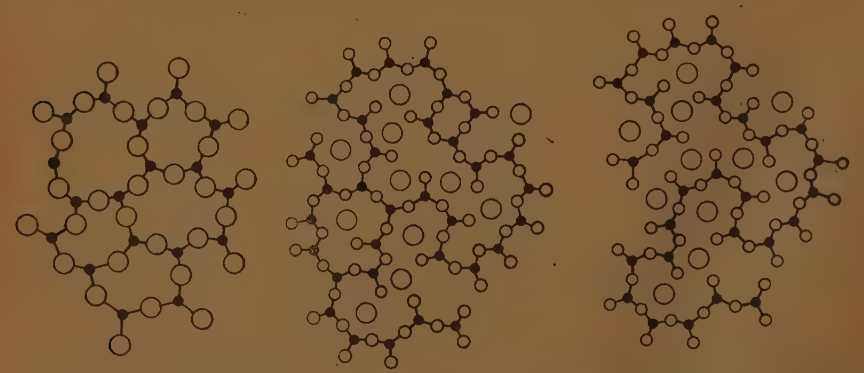


Рис. 2. ●—Si; ○—O Рис. 3. ●—Si; ○—O; ◯—Na Рис. 4. ●—Si; ○—O; ◯—Na

При достижении отношения, равного трем, кремний-кислородный остов совершенно утрачивает свой разветвленный характер. Он превращается в бесконечный цепочечный анион состава $(SiO_3)_\infty$, беспорядочно изогнутый в пространстве и погруженный в электрическое силовое поле катионов металлов.

На рис. 4, путем незначительного изменения известного рис. 3, показано, как разветвленная структура анионного SiO_3 остова превратилась в неразветвленную цепочечную структуру.

Описанная картина является идеализированной. По мере повышения отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния, дополнительные атомы кислорода могли бы размещаться в вершинах тетраэдров, не связанных Si — O — Si-связью, не только за счет уменьшения разветвленности кремний-кислородного остова, но и за счет отрыва участков метасиликатных цепочек (или за счет отрыва разветвленных пучков остова, при этом дополнительные атомы кислорода размещаются по концам разветвлений).

Решить вопрос о том, имеет ли в действительности место преимущественное образование метасиликатных цепочек при застекловании расплава состава Na_2O — 50% и SiO_2 — 50%, нам представлялось возможным только опытным путем на основе хода теплоемкости Na_2SiO_3 стекла при средних температурах и, опираясь на теорию теплоемкости гетеродинамических структур.

Результаты этого исследования, изложенные выше, убедительно говорят в пользу того, что стекло состава Na_2O — 50% и SiO_2 — 50% обладает кремний-кислородным остовом, состоящим из метасиликатных цепочек с малым числом разветвлений.

В свое время Сосман [11] настаивал на «линейной полимеризации» атомов кремния в стеклах по схеме:

```
         O — O     O — O
           \ /       \ /
 — Si — Si — Si — Si — Si —
    / \       / \      / \
   O — O     O — O    O — O
```

Совершенно ошибочные и теперь полностью отвергнутые взгляды Сосмана обладали, однако, той привлекательной стороной, что побуждали к предположениям о возможности возникновения структуры из ориентированных нитевидных макромолекул при вытяжке стекломассы в стеклянное волокно.

Явлениями подобного рода казалось возможным объяснить повышенную механическую прочность тонких стеклянных нитей и другие аномальные механические и термические свойства стекловолокон.

Основываясь на взглядах, изложенных в этой работе, можно увязать современные представления о связях атомов кремния только через атомы кислорода (внутри Si — O-остова), с возможностью «линейной полимеризации» и ориентированной структуры в волокнах из силикатных стекол.

Выводы

1. Силикатные стекла рассматриваются как гетеродинамические структуры, т. е. как структуры с двумя родами связей между атомами. Эти два рода связей различаются по величине упругих коэффициентов.

2. Более упругие связи образуют кремний-кислородный остов стекла, являясь бесконечными анионными радикалами.

Менее упругие связи — между катионами металлов и анионным остовом создают условия, дающие право рассматривать колебания катионов как колебания автономных вибраторов.

3. Структура кремний-кислородного остова изменяется в зависимости от отношения числа атомов кислорода к числу атомов кремния. По мере увеличения отношения O/Si от 2 до 3 структура остова становится все менее разветвленной и при O/Si = 3 остов превращается в бесконечную, беспорядочно изогнутую в пространстве метасиликатную цепочку.

4. Основываясь на формулах разработанной ранее квантовой теории теплоемкости гетеродинамических структур и на измерениях теплоемкости, произведенных в настоящей работе для стекла состава Na_2SiO_3 в интервале температур 63,74—162,5° K, удается установить наличие цепей $(SiO_3)_\infty$ в Na_2SiO_3 стекле.

5. Характеристическая температура для метасиликатных цепей в Na_2SiO_3 стекле, по измерениям темплоемкости, произведенным в данной работе, равна 1323° и совпадает с той же величиной для кристаллического Na_2SiO_3.

6. Характеристическая температура для автономных вибраторов — катионов натрия — в Na_2SiO_3 стекле оказывается несколько меньшей, чем для кристаллического Na_2SiO_3 ($\theta_{стекло}$ = 232° K, $\theta_{крист.}$ = 256° K).

7. Результаты работы имеют более широкое принципиальное значение, так как показывают реальную возможность исследования строения остовов силикатных стекол новым методом.

8. Указывается, что наличием метасиликатных цепочек в стеклах, в особенности в стеклах, близких по отношению O/Si к трем, могут быть объяснены аномальные механические и термические свойства стекловолокна, за счет макромолекулярной ориентации цепочек вдоль оси стекловолокна.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
19. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков и Б. Я. Левин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений (доклады VII конференции по высокомолекулярным соединениям), 1952, стр. 280. Изд-во АН СССР.
2. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22, 1945; 46, 117, 1945; 54, 803, 1946.
3. В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577, 1947.
4. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.
5. В. В. Тарасов, ДАН, 84, 321, 1952.
6. K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 471, 1939.
7. R. Schmarz, J. Halberstadt, Zs. f. anorg. allg. Chem., 199, 33, 1931.
8. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 26, 1374, 1952.
9. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. химии, 25, 878, 1951.
10. Я. С. Савицкая. Диссертация МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
11. R. B. Sosman, The properties of Silica, New York, 1927.

ДИСКУССИЯ

О МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ И СТРУКТУРЕ ЖЕЛЕЗО-УГОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. И. Темкин и С. Л. Киперман

Теория активных ансамблей Н. И. Кобозева возникла на основе изучения катализаторов, содержащих активное вещество на носителе. В основе теории лежат два положения: 1) каталитическое действие создается «ансамблями», т. е. отдельными атомами или группами нескольких атомов, а не кристаллами катализатора, причем каждой реакции отвечает определенное число атомов в каталитически-активном ансамбле; 2) поверхность носителя состоит из «областей миграции», разделенных друг от друга границами, не проницаемыми для мигрирующих по поверхности атомов катализатора. Атомы нанесенного вещества, попавшие в пределы одной области миграции, собираются в ансамбли.

Опираясь на эти положения и используя некоторые добавочные предположения, теория дает истолкование вида зависимости каталитической активности от степени заполнения носителя.

С целью проверки основных положений теории активных ансамблей нами было предпринято исследование [1] магнитных свойств катализаторов синтеза аммиака, полученных нанесением железа на уголь. Эта система представляет в данном аспекте особый интерес, так как именно на примере железо-угольных катализаторов была впервые развита теория активных ансамблей [2, 3]. Особенности магнитных свойств железа давали основание рассчитывать на получение данных о структуре этих катализаторов путем магнитных измерений. Такие данные могут быть более убедительны, чем выводы из кинетических измерений, носящие косвенный характер.

В противоположность мнению, высказанному Н. И. Кобозевым: «Таким образом, не может быть и речи об образовании кристаллов при заполнении поверхности порядка 10^{-4} моноатомарного слоя» [2], на основании полученных нами значений магнитной восприимчивости мы пришли к выводу о наличии в железо-угольных катализаторах кристаллов железа размером в несколько десятков ангстрем при заполнениях указанного порядка величины (степень заполнения в долях моноатомного слоя вычисляется условно как отношение количества железа в катализаторе к количеству, необходимому, чтобы покрыть поверхность угля слоем толщиной в 1 атом).

Образование кристаллов при весьма малых заполнениях противоречит положениям теории активных ансамблей, так как оно возможно лишь при условии, что величина областей миграции, по крайней мере в 10^4 раз больше величины, вытекающей из этой теории (если границы области миграции вообще существуют).

В письме в редакцию Журнала физической химии В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев [4] приводят результаты изучения магнитных свойств железо-угольных катализаторов, проведенного ими, и оспаривают результаты нашей работы. Так как, по нашему мнению, Н. И. Кобозев и соавторы делают ошибочные выводы как из наших, так и из своих экспериментальных результатов, мы считаем необходимым вновь рассмотреть этот круг вопросов.

Магнитные свойства и структура катализатора на носителе

Основная идея нашей работы полностью принимается Н. И. Кобозевым и соавторами. Они пишут: «Магнитный анализ нанесенных катализаторов, проведенный с должной экспериментальной и научной тщательностью, способен дать очень много для решения проблемы: к р и с т а л л и л и а н с а м б л ь?

Это в первую очередь относится к катализаторам ферромагнитной природы, так как известно, что ферромагнетизм есть свойство не атомов, а кристаллов...» [4].

Такая постановка вопроса полностью совпадает с содержащейся в нашей статье [1]. Мы писали: «Как известно, α-железо (наряду с немногими другими металлами и соединениями) ферромагнитно,... причем это свойство присуще именно кристаллической

решетке α-железа... Поэтому наличие или отсутствие ферромагнетизма у различных образцов железных катализаторов, нанесенных на уголь при достаточно малых степенях покрытия поверхности носителя, позволяет судить о том, является ли железо кристаллическим или аморфным».

Как это ни странно, В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев излагают основную идею нашей и своей работы так, как будто она ими высказывается впервые. Говоря в начале статьи о магнитных исследованиях катализаторов, они указывают, что, за исключением исследования Л. А. Николаева, сторонника теории активных ансамблей (опубликованного в 1951 г.), «эти работы не касаются области нанесенных катализаторов» [4].

Таким образом, наша работа (результаты которой были сообщены на Всесоюзной конференции по катализу в 1947 г. и опубликованы в трудах этой конференции в 1949 г.) полностью игнорируется.

Из дальнейшего изложения Н. И. Кобозева и соавторов выясняется, что они считают нашу работу ошибочной. Та или иная оценка результатов нашей работы, однако, не может отменить факта ее существования и того факта, что в ней впервые высказана мысль о возможности использования магнитных измерений для проверки основных положений теории активных ансамблей, мысль, которая лежит также в основе работы Н. И. Кобозева и соавторов.

Вопросы методики

Н. И. Кобозев и соавторы оспаривают применимость использованной нами методики. Как указано в нашей статье [1], катализаторы перед исследованием магнитных свойств подвергались пассивации по методу, разработанному В. М. Пыжевым и одним из авторов [5]. Согласно изложению Н. И. Кобозева и соавторов, мы пассивировали катализатор «постепенным подпусканием малых доз кислорода». Это весьма неточно. В цитируемой статье [5] сущность использованного нами метода изложена следующим образом:

«Катализатор после восстановления охлаждается в азото-водородной смеси и затем обрабатывается на холоду в течение некоторого времени азото-водородной смесью, содержащей небольшое количество кислорода (0,1—0,2% по объему), для чего к смеси добавляется соответствующее количество воздуха (0,5—1%). При этом происходит пассивация металла, и катализатор делается непирофорным — при соприкосновении с воздухом он не разогревается».

В статье далее показано, что пассивированный катализатор синтеза аммиака является металлическим железом, покрытым окисной пленкой, содержание кислорода в которой по порядку величины отвечает моноатомному слою.

Н. И. Кобозев и соавторы считают, что в результате пассивации железо-угольных катализаторов мы получили полностью окисленное железо. При этом они уделяют большое внимание тому обстоятельству, что в наших опытах образцы железо-угольных катализаторов после пассивации растирались в порошок, повидимому, считая, что эта операция должна была способствовать окислению железа.

Если, как мы предполагаем, в катализаторах имелись кристаллы железа размером в несколько десятков ангстрем в присутствии огромного избытка угля, то очевидно, что эти кристаллы не могли быть разрушены в результате применявшегося нами растирания катализатора в ступке. Растирание в ступке несомненно воздействовало только на носитель — уголь. Если, как полагают Н. И. Кобозев и соавторы, железо в катализаторе до пассивации находилось в форме отдельных атомов или групп, содержащих несколько атомов, то оно должно было быть окислено при операции пассивации, причем и в этом случае, очевидно, последующее растирание катализатора в порошок не меняло состояния железа.

Естественно ожидать, что если верно представление Н. И. Кобозева и соавторов о состоянии железа на угле, окисел железа, так же как и исходное железо, будет распространен по поверхности группами по одной или несколько молекул в каждой и, следовательно, не может вести себя в магнитных измерениях как кристаллическая фаза.

Н. И. Кобозев и соавторы держатся другого мнения. Они высказывают предположение, что атом железа за счет реакции окисления «получает сильный импульс, позволяющий ему преодолевать барьеры, ограждающие области миграции атомов на поверхности носителя» [4]. В результате этого эффекта, как считают Н. И. Кобозев и соавторы, молекулы окисла собираются в кристаллы. Такая картина весьма мало правдоподобна — при малых степенях покрытия молекулам окисла железа надо пройти по поверхности большой путь раньше, чем они встретятся с растущим кристаллом. На всем этом пути они должны каким-то образом сохранять «импульс», полученный при окислении атома железа, не отдавая его атомам носителя.

Представление о кристаллизации в результате «импульса», получаемого атомами железа при окислении, не вяжется также с собственными экспериментальными данными Н. И. Кобозева и соавторов. Они готовили образцы катализатора двумя способами: 1) пентакарбонил железа, распределенный по поверхности угля, разлагался

с одновременным окислением кислородом, после чего производилось восстановление водородом («кислородный метод»); 2) пентакарбонил железа разлагался в атмосфере водорода, как и в нашей работе, т. е. по методике Л. Л. Клячко-Гурвича и Н. Н. Кобозева [3, 6]. Оба метода привели к катализаторам с вполне аналогичными магнитными свойствами, хотя, согласно представлениям Н. И. Кобозева и соавторов об «импульсе», при окислении, следовало бы ожидать, что «кислородный метод» должен приводить к образованию кристаллов окиси железа, а затем и железа, в большем количестве, чем метод Л. Л. Клячко-Гурвича и Н. И. Кобозева.

Н. И. Кобозев и соавторы считают, что они получили образцы, аналогичные нашим, при помощи методики, которую они описывают следующим образом: «Окисление образцов железа на угле производилось подпусканием малых доз кислорода (воздуха), после чего образцы прогревались на воздухе при 200° при непрерывном встряхивании в течение 20 мин. Таким образом условия окисления были сходны с теми, которые применяли С. Л. Киперман и М. И. Темкин...» [4].

Из изложенного выше ясно, что эта методика существенно отлична от применявшейся нами. Нагревание в присутствии кислорода до 200° создает гораздо более благоприятные условия для окисления железа, чем обработка кислородом при комнатной температуре и в присутствии большого избытка водорода, отводящего тепло, выделяющееся при сорбции кислорода, и этим препятствующего разогреванию катализатора.

Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт детально исследовали явления при взаимодействии кислорода с железом [7]. Ими установлено, что толщина окисной пленки, образующейся при комнатной температуре, составляет около двух мономатомных слоев. При 200° С образуется пленка толщиной в 10—15 атомных слоев. Из этих данных следует, что кристаллы железа размером в несколько десятков ангстрем, взаимодействуя с кислородом при комнатной температуре, должны окислиться лишь поверхностно, с сохранением металлического ядра, а при 200° должны окислиться полностью.

Пассивация катализатора перед магнитными измерениями производилась нами в связи с ограниченными экспериментальными возможностями, которыми мы располагали. Н. И. Кобозев и соавторы осуществили магнитные измерения с образцами катализатора в атмосфере водорода. Такая методика несомненно совершеннее применявшейся нами. В связи с этим детальное обсуждение возможного эффекта пассивации делается излишним — для суждения о структуре катализатора могут быть использованы данные Н. И. Кобозева и соавторов, полученные без предварительной пассивации катализатора.

Если, однако, Н. И. Кобозев и соавторы хотели доказать, что полученные нами данные о магнитной восприимчивости катализаторов существенно искажены в результате применения операции пассивации, им следовало бы сравнить магнитную восприимчивость катализаторов, измеренную в атмосфере водорода, с магнитной восприимчивостью тех же образцов после проведения пассивации по применявшейся нами методике (а не после окисления при 200°). Такие опыты, однако, ими сделаны не были.

Сравнение величин магнитной восприимчивости наших пассивированных образцов и образцов Н. И. Кобозева и соавторов, не подвергавшихся пассивации, не позволяет придти к однозначным выводам, так как образцы были различны и в других отношениях.

При изготовлении катализаторов нами [1] было уделено особое внимание тому, чтобы по возможности точно воспроизвести методику изготовления, применявшуюся Л. Л. Клячко-Гурвичем и Н. И. Кобозевым в их исходной работе [3, 6]. Это, повидимому, не имело места в работе В. Б. Евдокимова, И. Н. Озерецковского и Н. И. Кобозева. Применявшийся нами уголь, изготовленный точно по указаниям Л. Л. Клячко-Гурвича [6], имел поверхность 94 м²/г [1], т. е. весьма близкую к величине 86 м²/г, характеризующей уголь Л. Л. Клячко-Гурвича и Н. И. Кобозева. В работе В. Б. Евдокимова, И. Н. Озерецковского и Н. И. Кобозева не приведена характеристика применявшегося ими угля, но из приводимых ими данных по степени заполнения видно, что поверхность этого угля превышала примерно в два раза поверхность угля, применявшегося в нашей работе.

Различие в свойствах носителя и возможные различия в условиях изготовления катализаторов могли привести к некоторым различиям в размерах кристаллов железа в наших образцах и образцах Н. И. Кобозева и соавторов. Сравнительно небольшое изменение в размерах кристаллов может вызвать резкое изменение удельной магнитной восприимчивости. Так, Хауль и Шоон [8] в работе, к рассмотрению которой мы еще вернемся ниже, нашли, что при увеличении размеров кристаллов γ-окиси железа от 24 до 30 Å удельная магнитная восприимчивость увеличивается в $5^1/_2$ раз. Дальнейшее увеличение кристаллов даст еще более резкий эффект — кристаллы размером в 70 Å имеют удельную магнитную восприимчивость примерно в 200 раз бо́льшую, чем кристаллы размером в 30 Å.

С этими изменениями можно сопоставить наблюдавшееся нами и Н. И. Кобозевым с сотрудниками возрастание удельной восприимчивости железа в железо-угольных катализаторах χ при уменьшении степени заполнения. В нашей статье мы высказали предположение, что этот эффект связан с некоторым возрастанием величины кристаллов при уменьшении степени заполнения [1].

В работе Н. И. Кобозева и соавторов значения χ в зависимости от степени заполнения изменяются в 50—80 раз, причем хотя в общем они растут с уменьшением заполнения, но имеют место неправильные колебания, например, при содержании 0,072% Fe (по весу) было получено значение χ, примерно в два раза меньшее, чем при 0,1 % Fe. В свете этих данных то обстоятельство, что значения χ для наших образцов в 3—6 раз больше, чем значения для образцов Н. И. Кобозева и соавторов с близкой степенью заполнения, не может служить основой для каких-либо суждений.

Н. И. Кобозев и соавторы заостряют внимание на этом малосущественном расхождении, стремясь опорочить наши данные. При объективном подходе они должны были бы отметить прежде всего, что их измерения полностью подтвердили основной факт, впервые установленный в нашей работе, а именно, что магнитная восприимчивость в расчете на 1 г железа возрастает по мере уменьшения содержания железа в катализаторе и при весьма малых содержаниях железа достигает значений порядка 10^{-1} или 10^{-2}, т. е. существенно превышающих обычные значения для парамагнитных веществ (лежащие по порядку величины в пределах $10^{-3} \div 10^{-5}$).

Порядок величин магнитной восприимчивости

Наш вывод о кристаллическом строении железа, нанесенного на уголь, был сделан на основе порядка величин магнитной восприимчивости. Хотя Н. И. Кобозев и соавторы по существу подтвердили наши данные о порядке величин магнитной восприимчивости, они оспаривают наш вывод.

Их аргументация во многом обусловлена неучетом основных положений современной теории ферромагнетизма, на которых нам поэтому придется вкратце остановиться.

Ферромагнитными являются тела, в которых имеет место спонтанное намагничивание под действием молекулярного поля. Физическая природа этого поля была впервые установлена Я. И. Френкелем и, несколько позднее, Гейзенбергом (1928 г.); она сводится к квантово-механическому обменному эффекту, благоприятствующему параллельной ориентации спинов электронов. Ферромагнитное тело не ведет себя всегда как постоянный магнит лишь благодаря тому, что оно состоит из множества маленьких намагниченных областей, так называемых ферромагнитных областей, или доменов, намагниченность которых взаимно погашается. Существование ферромагнитных областей чрезвычайно наглядно демонстрируется при помощи микрофотографий границ областей, полученных по методу порошковых фигур, предложенному Н. С. Акуловым, а также Биттером в 1931 г. Теория структуры ферромагнитных областей базируется на работах Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица.

Как показали впервые Я. И. Френкель и Я. Г. Дорфман [9], при уменьшении размеров частиц ферромагнитного вещества распад на ферромагнитные области перестает быть энергетически выгодным, и поэтому достаточно малые частицы должны являться одной ферромагнитной областью, т. е. должны быть маленькими постоянными магнитами.

Расчеты показывают, что критический размер частиц для распада на ферромагнитные области равен по порядку величины 10^{-6} см. Соответствующая величина для толщины пленок составляет 10^{-5} см [10, 11]. Поэтому, как указывает, например, Киттель в обзорной статье по этому вопросу [10], «пленки толщиной $\sim 10^{-5}$ см и маленькие частицы диаметром $\sim 10^{-6}$ см должны иметь совершенно другие магнитные свойства, чем большие образцы ферромагнитных материалов». Это обстоятельство полностью упускают из вида Н. И. Кобозев и соавторы при обсуждении результатов наших и своих измерений.

В нашей работе значения магнитной восприимчивости для железа, нанесенного на уголь, были сопоставлены с измеренной нами магнитной восприимчивостью весьма мелкокристаллического препарата железа — железного порошка «ferrum reductum». Мы получили для этого порошка значение χ около 0,1. Н. И. Кобозев и соавторы по этому поводу указывают, что Темкин и Киперман «берут в качестве эталона металлическое железо с непонятно малой магнитной восприимчивостью [0, 1 (?) вместо по меньшей мере 1,0—3,0]». Они приводят таблицу значений χ для различных сортов железа, из которой делают вывод: «М. И. Темкин и С. Л. Киперман допустили ошибку в определении магнитной восприимчивости кристаллического железа (беря даже χ_0, а не $\chi_{макс}$) до 600 раз и не менее чем в 25 раз» [4].

Н. И. Кобозев и соавторы умалчивают о том, что приводимые ими высокие значения χ обусловлены процессом перемещения границ ферромагнитных областей под действием внешнего магнитного поля. В достаточно мелких частицах этот процесс не имеет места. Как указывает Киттель [10] в уже цитировавшейся обзорной статье: «Если в образце отсутствуют границы между ферромагнитными областями, то изменение намагниченности в слабых полях происходит за счет обратимого вращения намагниченности. Соответствующие проницаемости очень низки».

Флореску [12] для железных пленок толщиной $8\cdot10^{-6}$ см * получил значение маг-

* В русском переводе обзора Киттеля [10] ошибочно указана толщина пленки $8\cdot10^{-3}$ см.

нитной проницаемости $\mu = 3{,}5$, что отвечает $\chi = 0{,}03$, т. е. несколько меньшей, чем полученная нами для мелкокристаллического железного порошка *. Отметим, что значение $\chi = 0{,}03$, полученное Флореску для тонкой пленки железа, совпадает со значением $\chi = 0{,}033$, полученным Кобозевым и соавторами для железа, нанесенного на уголь, при наименьшей, исследованной ими степени заполнения.

Н. И. Кобозев и соавторы изготовили железный порошок, обрабатывая железо напильником, и получили для него значения χ от 1 до 3. Ясно, что такой порошок содержит крупные кристаллы железа, состоящие из ферромагнитных областей, и отвечающие этому порошку значения χ не могут служить для сопоставления с величинами, характеризующими кристаллы железа на угле.

Используемое Н. И. Кобозевым и соавторами в расчетах «ферромагнитной компоненты» численное значение восприимчивости «нормального кристаллического железа», равное двум, в действительности к рассматриваемым системам не применимо.

Таким образом, расхождение в порядках величин значений восприимчивости железа на угле и величин для обычных крупнокристаллических образцов железа, которому уделяют много места в своем изложении Н. И. Кобозев и соавторы, не дает никакого основания для отрицания кристаллического строения железа на угле. С другой стороны, полностью сохраняет силу аргументация, содержащаяся в нашей статье, основанная на различии в порядках величин магнитной восприимчивости железа на угле и парамагнитных веществ.

Нами был приведен расчет, показывающий, что железо в форме отдельных свободных атомов при отсутствии молекулярного поля должно иметь при комнатной температуре удельную восприимчивость $\chi = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$. Никаких возражений против этого расчета в статье Н. И. Кобозева и соавторов не содержится. Это и неудивительно — расчет основан на теоретически обоснованной и неоднократно подтвержденной экспериментально формуле для восприимчивости парамагнетиков и опирается на величину магнетона Бора, являющуюся фундаментальной постоянной, характеризующей свойства электрона.

Отметим еще следующее. Величина $\chi = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ отвечает четырем свободным электронам на 1 атом железа, что соответствует строению электронной оболочки этих атомов. Нетрудно посчитать из упомянутой фромулы, что если интерпретировать значение $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$, полученное Н. И. Кобозевым и соавторами для железа на угле, как обусловленное парамагнитными атомами, то оно отвечает 65 свободным электронам на атом. Абсурдность такой интерпретации очевидна, так как атом железа вообще содержит лишь 26 электронов.

Укажем, что ни у одного элемента при комнатной температуре χ не достигает величины $1 \cdot 10^{-3}$. Наибольшие значения χ найдены у редкоземельных металлов, но и они ниже 10^{-3}. Некоторые из этих металлов при низких температурах ферромагнитны.

Если оставить в стороне редкоземельные металлы, то наибольшее значение χ среди парамагнитных элементов имеет кислород, а именно $1{,}06 \cdot 10^{-4}$ (при 20°). Таким образом прямое сопоставление с экспериментальными данными, как и теоретический расчет, показывает, что значение $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ и другие, полученные Н. И. Кобозевым и соавторами для железа на угле и аналогичные значения, полученные ранее нами, не объяснимы без привлечения эффекта молекулярного поля, а следовательно, указывают на кристаллическое состояние железа.

Зависимость магнитной восприимчивости от силы поля и гистерезис

Н. И. Кобозев и соавторы считают, что единственно надежные способы различения парамагнетиков от ферромагнетиков — это измерение зависимости магнитной восприимчивости от напряженности поля, определение остаточного намагничивания и гистерезиса.

Они принимают, без какого-либо обсуждения, как нечто самоочевидное, что отсутствие зависимости магнитной восприимчивости от напряженности поля доказывает «атомное» (т. е. некристаллическое) состояние железа на угольном носителе, а также, что отсутствие магнитного гистерезиса исключает возможность кристаллического состояния железа. Эти положения в действительности не только не могут быть приняты за самоочевидные, но несомненно ошибочны.

Начнем с вопроса о гистерезисе. Чтобы показать ошибочность мнения Н. И. Кобозева и соавторов, достаточно сослаться на экспериментальные исследования Герлаха [13], которые показали, что характерной особенностью магнитных свойств монокристаллов железа является исчезающе малый гистерезис. На основании этих резуль-

* Флореску, не зная происхождения полученного им низкого значения χ, пытался объяснить его предположением, что железная пленка была окислена. Рассмотрение условий получения пленки, описанных Флореску, показывает, однако, что пленка могла быть окислена не более чем примерно на 1%. Киттель [10] считает, что данные Флореску относятся к металлическому железу.

татов Я. И. Дорфман и И. К. Кикоин [14] заключают — можно с уверенностью утверждать, что для идеального кристалла величина остаточного намагничивания близка к нулю.

Известно, что гистерезис, наблюдаемый у обычного железа, обусловлен его поликристаллической структурой в связи с существованием ферромагнитных областей. Границы этих областей, свободно перемещаясь при намагничивании в пределах кристалликов, подходя к границам кристалликов, «застревают». Этим создается необратимость процесса намагничивания.

Очевидно, что для изолированных кристалликов железа и притом настолько малых, что они не распадаются на ферромагнитные области, указанный источник магнитного гистерезиса не может иметь значения. Здесь возможен гистерезис другой природы (обусловленный скачкообразными изменениями направления вектора намагничивания), который должен, однако, наблюдаться лишь в сильных полях. Поэтому то обстоятельство, что в опытах Н. И. Кобозева и соавторов намагничивание образцов железа на угле протекало почти обратимо, не дает основания для сделанных ими выводов.

Центральное место в аргументации Н. И. Кобозева и соавторов занимает зависимость магнитной восприимчивости от силы поля. Они нашли, что при малых степенях заполнения поверхности угля железом (до 0,005) восприимчивость не зависит от поля, и делают из этого вывод, что разведенные слои железа на угле полностью парамагнитны, и, следовательно, немедленно заключают они, не кристалличны. При больших заполнениях Н. И. Кобозев и соавторы обнаружили зависимость восприимчивости от поля, что они интерпретируют как признак появления ферромагнитной, кристаллической формы железа.

Между тем нет оснований считать, что магнитная воприимчивость мелких кристалликов железа, не распадающихся на ферромагнитные области, должна зависеть от силы поля. Зависимость, наблюдаемая у обычных образцов железа, так называемая техническая кривая намагничивания, обусловлена изменением характера процесса намагничивания с изменением силы поля. В слабых полях, как указывалось выше, происходит процесс перемещения границ ферромагнитных областей. В более сильных полях, когда ферромагнитные области слились друг с другом, происходит процесс изменения направления намагничивания и другие, причем соответствующие магнитные восприимчивости много меньше, чем обусловленные перемещением границ. Поэтому восприимчивость падает с увеличением силы поля.

В мелких кристалликах процесс перемещения границ областей не имеет места, и в слабых полях восприимчивость обусловлена обратимым вращением вектора намагничивания. Повидимому, здесь нужно ожидать постоянства магнитной восприимчивости. Однако, так как этот вопрос недостаточно разработан теоретически, обратимся к опытным данным.

Нам не известны исследования, в которых изучалась бы магнитная восприимчивость мелких кристалликов железа при различных полях в зависимости от величины кристалликов. Такого рода данные имеются в работе Хауля и Шоона [8] для ферромагнитной γ-окиси железа. Исследованные ими препараты были настолько мелкокристалличны, что рентгенографически кристаллическая структура не обнаруживалась, но опыты по диффракции электронов показали наличие кубической решетки γ-окиси железа и дали возможность определить размер частиц или, точнее, кристаллически-упорядоченных областей *.

У частиц размером до 23,6 Å магнитная восприимчивость не зависела или почти не зависела от поля. При этом восприимчивость росла с увеличением размера частиц — при размере 16,3 Å, $\chi = 0{,}35 \cdot 10^{-4}$, а при размере 23,6 Å, $\chi = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$. У частиц размером 30 Å χ возрастает еще больше и появляется зависимость χ от поля. При дальнейшем увеличении размеров частиц χ растет очень быстро.

Согласно Хаулю и Шоону различные препараты γ-окиси железа имеют не только различные значения χ при некотором значении напряженности поля, но и различные значения χ, экстраполированной к бесконечной напряженности поля. Вполне аналогичные результаты получены Н. И. Кобозевым и соавторами для различных препаратов железа на угле. Эта аналогия весьма показательна, поскольку Хауль и Шоон имели дело с заведомо кристаллическими препаратами.

Можно было бы интерпретировать результаты Хауля и Шоона, приняв, что при увеличении размеров частиц выше 30 Å начинается распад на ферромагнитные области, сопровождаемый резким ростом χ и появлением зависимости χ от поля **. Сами эти авторы, однако, объясняют свои результаты иначе. Они принимают, что в области размеров 30—40 Å происходит переход, аналогичный происходящему в точке Кюри. Согласно этому представлению, при размерах частиц меньше критического размера молекулярное поле не в состоянии создать спонтанное намагничивание и лишь дает повышенную магнитную восприимчивость, аналогичную наблюдаемой у ферромагне-

* Этот результат показывает, что доказательство аморфного состояния железа в железо-угольных катализаторах на основании рентгеновского исследования [2,3] не является убедительным.

** Следует учитывать, что пограничные слои между ферромагнитными областями имеют значительную толщину. Это усложняет картину перехода от мелких частиц, не распадающихся на области, к более крупным частицам, состоящим из областей.

тиков при температурах выше точки Кюри. У частиц с размером больше критического имеет место спонтанное намагничивание, т. е. проявляется ферромагнетизм.

Таким образом, критический размер 30—40 Å (в случае γ-окиси железа) может трактоваться или как определяющий возможность спонтанного намагничивания, или как определяющий возможность распада на ферромагнитные области.

Магнитные свойства препаратов железа на угле, изученных нами и Н. И. Кобозевым с соавторами, наиболее естественно объясняются, если принять, что железо содержится в них в форме кристалликов, размер которых близок к критическому. В зависимости от той или иной трактовки критического размера эти кристаллики нужно считать находящимися или в ферромагнитном состоянии, или в состоянии, аналогичном таковому ферромагнетиков при температурах, близких к точке Кюри.

Истолкование результатов магнитных измерений Н. И. Кобозева и соавторов сталкивается со следующей трудностью. Рост магнитной восприимчивости железа при разведении слоя указывает на рост размера кристаллов. С другой стороны, было найдено, что зависимость восприимчивости от силы поля возрастает при увеличении содержания железа. Между тем, по Хаулю и Шоону, зависимость восприимчивости от силы поля возрастает при увеличении размеров кристаллов γ-окиси железа. Возможно, что объяснение этих соотношений может быть получено при учете неоднородности размеров кристаллов, а также того обстоятельства, что размер частиц может не совпадать с размером кристаллографически упорядоченных областей.

Слиянием таких областей в пределах одной частицы при рекристаллизации можно объяснить наблюдавшийся Н. И. Кобозевым и соавторами рост восприимчивости при попеременном окислении — восстановлении железа на угле.

Отметим еще следующее. Н. И. Кобозев и соавторы употребляют слова «парамагнитный» и «некристаллический», «атомный», как синонимы (применительно к железу). Здесь содержится очевидная логическая ошибка. Ферромагнитными могут быть лишь кристаллы, но отсюда не следует, что парамагнитными могут быть лишь некристаллические образования. Хорошо известно, например, что кристаллы γ-железа парамагнитны. Таким образом, если даже принять, что Н. И. Кобозеву и его соавторам удалось доказать парамагнитное состояние железа на угле, это совсем не означает, в противоположность их утверждениям, что ими доказано некристаллическое, атомное состояние железа.

Н. И. Кобозев и соавторы в конце своей статьи приводят данные для нитрата никеля, нанесенного на уголь. Они нашли возрастание восприимчивости при разведении слоя и усматривают в этом аналогию с данными для железа. Они рассматривают это как доказательство атомного состояния железа на угле, поскольку нитрат никеля — парамагнетик, хотя сами отмечают, однако, что аналогия неполна: «Остается, однако, количественное различие, так как удельная восприимчивость атомного железа на угле примерно в 100 раз выше, чем нитрата никеля». Таким образом, в отличие от железа, нитрат никеля не дает значений восприимчивости, резко превышающих обычные значения для парамагнитных веществ.

Известно, что катализатором является не нитрат никеля, а металлический никель. Поэтому, поскольку вообще обсуждается структура катализаторов, естественно было бы восстановить нитрат никеля, нанесенный на уголь, до металла. Так как никель ферромагнитен, если он находится на угле в кристаллическом состоянии, восстановление должно было бы сопровождаться повышением магнитной восприимчивости. К сожалению, в статье Н. И. Кобозева и соавторов не содержится такого рода данных. Условия опытов с нитратом никеля из их изложения не вполне ясны.

Н. И. Кобозев и соавторы допускают возможность, что «быстрый рост восприимчивости на 1 г адсорбированного железа на угле при разведении слоя» (наблюдавшийся впервые нами и подтвержденный в их работе), представляет собой некое «новое физическое явление». Мы, напротив, пока не будет доказано обратное, придерживаемся мнения, что магнитные свойства железа на угле могут быть истолкованы на основе имеющихся в настоящее время представлений теории магнетизма. Для этого нужно лишь принять, что железо на угле находится в форме мелких кристаллов.

При ознакомлении со статьей В. Б. Евдокимова, И. Н. Озерецковского и Н. И. Кобозева бросается в глаза стремление во что бы то ни стало опорочить нашу работу, в которой были установлены новые факты, свидетельствующие, по нашему мнению, об ошибочности теории Н. И. Кобозева.

Эти авторы пишут, что наша работа «не была выполнена научно корректно», что она «является вполне сомнительной», что она вызывает недоумение «даже до всякой экспериментальной проверки», и т. д. и т. п. При этом они приписывают без основания категоричность суждений нашей статье, прибегая к искажению характера наших высказываний. Они пишут: «М. И. Темкин и С. Л. Киперман... делают ряд категорических выводов» и далее приводят цитаты из нашей статьи, в том числе:

«... при уменьшении степени заполнения поверхности величина размеров кристаллов несколько возрастает...» и «... никаких областей миграции по поверхности, отделенных непроходимыми границами, вообще не существует...»

В действительности, в нашей статье сказано: «Это наблюдение, повидимому, свидетельствует о том, что при уменьшении степени заполнения поверхности величина размеров кристаллов несколько возрастает». «Наиболее вероятно, на основании приве-

денных результатов, что никаких областей миграции по поверхности, отделенных непроходимыми границами, вообще не существует». Таким образом, выбросив слова «повидимому», «наиболее вероятно», Н. И. Кобозев и его соавторы придали нашим высказываниям категоричность, которой в действительности они не имели.

Деловая товарищеская критика должна восприниматься советскими учеными с полным вниманием, в интересах решения соответствующих научных проблем.

Товарищ Сталин учит нас: «...Общепризнано, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики».

Выводы

Рассмотрен ответ В. Б. Евдокимова, И. Н. Озерецковского и Н. И. Кобозева [4] на критику теории активных ансамблей, данную в нашей работе [1] на основе изучения магнитных свойств железо-угольных катализаторов. Показано, что возражения против нашей экспериментальной методики, содержащиеся в статье Н. И. Кобозева и соавторов, несостоятельны. Вопреки утверждениям этих авторов, их экспериментальные данные не опровергают, а напротив, подтверждают экспериментальные результаты, полученные ранее нами.

Из данных обоих исследований следует, что удельная магнитная восприимчивость железа, нанесенного на уголь по способу Л. Л. Клячко-Гурвича и Н. И. Кобозева, возрастает по мере уменьшения содержания железа и при весьма малых содержаниях железа достигает значений порядка 10^{-1} —10^{-2}, т. е. существенно превышающих обычные значения для парамагнитных веществ.

Теоретические соображения и аналогия между магнитными свойствами железа на угле по данным обоих исследований [1, 4] и соответствующими свойствами мелких кристаллов ферромагнитной γ-окиси железа [8] приводят к выводу, что железо на угле находится в виде мелких кристаллов. Эти кристаллы или ферромагнитны, т. е. спонтанно намагничены под действием молекулярного поля, но, в отличие от крупнокристаллических образцов железа, без распада на ферромагнитые области, или парамагнитны, но обладают повышенной магнитной восприимчивостью благодаря действию молекулярного поля, аналогично ферромагнетикам при температурах выше точки Кюри.

Размеры кристаллов лежат в области быстрого роста восприимчивости с размером кристаллов (для γ-окиси железа эта область отвечает 30—40 Å).

Интерпретация Н. И. Кобозевым и соавторами результатов магнитных измерений, направленная к доказательству того, что железо на угле находится в атомном, некристаллическом состоянии, игнорирует основные положения современной теории магнетизма.

Поступила
27.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Киперман и М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, т. VI. Гетерогенный катализ, 1949, стр. 206.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939; 19, 48, 1945.
3. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, 13, 27, 1939; 14, 650, 1940.
4. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
5. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 20, 151, 1946.
6. Л. Л. Клячко-Гурвич, Диссертация, МГУ, 1939.
7. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946.
8. R. Haul, Th. Schoon, Z. Elektroch., 45, 663, 1939.
9. Я. И. Френкель, и Я. Г. Дорфман, Nature, 126, 274, 1930.
10. Ch. Kittel, Phys. Rev., 70, 965, 1946; «Физика ферромагнитных областей», Сборник статей, 1951, стр. 117.
11. Е. И. Кондорский, ДАН СССР, 70, 215; 74, 213, 1950.
12. N. Floresku, C. R., 208, 1717, 1939.
13. W. Gerlach, ZS. f. Phys., 38, 328, 1926; 39, 327, 1926.
14. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин, Физика металлов, ГТТИ, 1934, стр. 495.

1953 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXVII, вып. 5

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О СТАТЬЕ Г. К. БОРЕСКОВА И А. П. КАРНАУХОВА «ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПЛАТИНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ» [1]

Н. И. Кобозев

В статье Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова предлагается метод определения поверхности нанесенной платины в разведенных адсорбционных слоях путем измерения адсорбции водорода.

Из разности этой адсорбции для системы (силикагель + Pt) и чистого силикагеля авторы получают адсорбцию водорода на нанесенной платине и отсюда рассчитывают ее поверхность. Авторы указывают, что «...полученные изотермы не обнаруживают тенденции к насыщению». Поэтому полную поверхность нанесенной платины нельзя определить непосредственно из величины адсорбции, и авторы находят ее косвенно — путем сравнения адсорбции водорода на адсорбированной и на чистой платине с известной поверхностью, а именно на губчатой платине. Поверхность такого образца оказалась равной 0,17 м²/г. «Полагая, что величина адсорбции пропорциональна поверхности» (т. е. не учитывая различия в свойствах дисперсной и рекристаллизованной платины), авторы вычислили поверхность и среднюю величину кристаллов нанесенной платины.

Поверхность нанесенной платины, определенная таким методом, оказалась равной (для 0,2—0,5% Pt) от 50 до 40 м²/г, и, соответственно, средний размер кристаллов ~50—40 Å. Отсюда авторы заключают, что нанесенная платина находится в кристаллической форме, количество же аморфной (атомной) платины незначительно.

Описанный метод определения поверхности послужил Г. К. Борескову одним из оснований для вывода (сделанного им на Совещании по гетерогенному катализу) об отсутствии активных центров в гетерогенных катализаторах и о простой пропорциональности между активностью катализаторов и их общей поверхностью. Правильность такого результата исключается статистикой реального твердого тела и фактическим материалом катализа. Поэтому нужно искать методических ошибок в тех данных, которые привели Г. К. Борескова к подобному заключению и к отрицанию им на этом основании всех теорий катализа.

Таких принципиальных ошибок две. П е р в а я о ш и б к а — это допущение, что удельная адсорбция (на единицу общей поверхности) не зависит от микроструктуры и обработки этой поверхности. Это допущение ошибочно теоретически и явно противоречит опыту *. Подобное представление игнорирует статистику реального твердого тела, заменяя ее механикой идеальных кубиков — подобием нернстовских тел — без локальных нарушений, без блочной мозаики, без аморфной фазы.

Т а к и е т в е р д ы е т е л а в п р и р о д е н е с у щ е с т в у ю т. Многочисленные рентгенографические исследования дисперсных тел (в том числе катализаторов) ясно обнаруживают аморфизацию материала и расшатывание решетки с ростом дисперсности вещества. Для оценки разбираемой работы особенно показательны данные В. М. Грязнова, Ю. П. Симанова, Л. К. Усовой и А. В. Фроста [2] по рентгенографии нанесенного на силикагель палладия.

Авторы установили два важных факта: 1) п о с т е п е н н о е и с ч е з н о в е н и е к р и с т а л л и ч е с к о й ф а з ы с р а з в е д е н и е м с л о я и 2) у с и л и в а ю щ е е с я н а р у ш е н и е р е ш е т к и к р и с т а л л и ч е с к о г о п а л л а д и я с разведением слоя, т. е. с уменьшением размера кристаллов.

Опыты В. И. Шехобаловой [3] показали, что при равномерной пропитке адсорбента раствором платины (путем измельчения адсорбента) границу рентгеноаморфности платины на алюмогеле можно довести до 4 в е с о в ы х п р о ц е н т о в п л а т и н ы (!), что в 8—20 раз превышает содержание платины в опытах Г. К. Борескова

* Не говоря уже о нарушениях решетки и об аморфной фазе, сама длина активных реберных элементов у крупных и мелких кристаллов совершенно несоизмерима. Например, если принять данные авторов для размера кристаллов губчатой и нанесенной платины, то получим, что во втором случае длина ребер на 1 г Pt в 20 000 р а з б о л ь ш е, чем в первом. Такова чисто геометрическая несоизмеримость мелко- и грубодисперсных образцов.

и А. П. Карнаухова. Отметим, что объекты в этих опытах и объекты Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова очень близки.

Таким образом, непосредственный опыт (декристаллизация вещества и расшатывание его решетки с ростом дисперсности) показывает недопустимость считать одинаковыми свойства сильно дисперсных и рекристаллизованных тел и все сводить к разнице в общей поверхности. А ведь именно на этом построен «метод» определения поверхности катализаторов Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова. Подобное упрощенчество отодвигает нас к младенческим временам катализа и, разумеется, не может привести к правильным результатам.

Что касается попытки Г. К. Борескова доказать, что катализ также просто пропорционален поверхности и не зависит от ее микроструктуры, то из сказанного ясно, что это допущение уже заранее содержится в его адсорбционном «методе» определения поверхности и получается автоматически, как тавтология.

В т о р ы м принципиальным недостатком методики Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова является то, что они пользуются адсорбционными изотермами, далеко не достигающими насыщения (см., например, рис. 7 в их работе). Это обстоятельство не дает возможности определить поверхность непосредственно из величин адсорбции, так как очевидно, что получаемая величина будет м е н ь ш е действительной.

Произведем все же этот расчет, тем более что авторы его опустили в своей работе, а он дает, хотя и в виде неравенства, небезынтересные результаты. Действительно, из рис. 7 получается (для 0,5% Pt), что при давлении ~700 мм на один атом в с е й н а н е с е н н о й п л а т и н ы приходится ~ 0,4 атома водорода. **Э т о у ж е б л и з к о к н е к о т о р о й п р о с т о й с т е х и о м е т р и и.**

Но так как изотерма растет линейно и не обнаруживает даже тенденции к насыщению, то, где она достигнет насыщения и где все наружные атомы платины присоединят максимально возможное число Н-атомов,— неизвестно. Это даже никак приближенно не оценивается в работе *. Утверждение авторов в сноске (стр. 1819), что в интервале давлений 340—640 мм адсорбция близка к монослою, вполне произвольно. Отталкивательные силы между адсорбированными Н-атомами в таких системах, как $Pt - H_2$, $Cu - H_2$ и др., настолько велики [5], что насыщение всей поверхности достигается с большим трудом, а практически даже не достигается вовсе **.

Таким образом, достигнутое в опытах авторов отношение $H_{адс}/Pt_{адс}=0{,}4$ уже достаточно близко к простой стехиометрии и при дальнейшем повышении давления должно еще более возрасти. Для сравнения укажем, что в случае кристаллической платины (черни) отношение $H_{адс}/Pt_{крист}$ составляет всего от 0,015 до 0,03 (Мэкстед [7], Бектон [8]).

Единственный качественный вывод, который можно сделать на основе такой несовершенной методики, тот, что в случае нанесенной платины предельное отношение $H_{адс}/Pt_{адс}$ лежит близко к единице, т. е. что платина в таких слоях сильно атомизирована.

Определить точнее степень атомизации платины из таких опытов невозможно, и авторы напрасно пытаются это сделать.

Опыты Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова неудачны и не показательны еще потому, что, во-первых, они проведены при очень жестком режиме приготовления катализаторов (при 550° С), когда частичная кристаллизация слоя неизбежна (авторы действительно нашли на рентгенограмме линии платины, но каково количество кристаллической фазы также неизвестно), и, во-вторых, потому, что нет никакой уверенности в том, что после восстановления платина действительно освобождалась от водорода, т. е., что авторы имели перед адсорбцией «голые» атомы платины.

---

* Можно, например, привести хорошо изученный случай хемосорбции водорода на хромокисных катализаторах [4], для которых максимальная адсорбция водорода (в атомном состоянии, как и на платине) отвечает заполнению всего лишь ~10% поверхности. Следовательно, если бы мы захотели по Г. К. Борескову и А. П. Карнаухову оценить поверхность окиси хрома, то преуменьшили бы ее в 10 раз.

** Подчеркнем, что снижение стехиометрического коэффициента должно происходить и без всякой кристаллизации—при ассоциации платины даже в довольно простые атомные ансамбли. Здесь в одном направлении действуют три фактора: первый — это взаимное насыщение валентностей атомов платины при образовании ансамблей; второй — экранировка нижнего слоя атомов верхним при росте ансамблей нормально к поверхности (что, повидимому, неизбежно для ансамблей с $n>4$); третий — снижение адсорбционного потенциала (ψ_n) при последовательной адсорбции Н-атомов на платиновом ансамбле, т. е. отрицательный знак производной:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial n} < 0,$$

и возникновение отталкивательных сил.

Все это эквивалентно снижению среднего стехиометрического коэффициента для реакции $Pt + H_2$ с ростом заполнения, т. е. с укрупнением ансамблей платины, з а д о л г о д о е е к р и с т а л л и з а ц и и.

Всякий, кто имел дело с дисперсными металлами, хорошо знает, насколько трудно освободить их от хемосорбированных газов, особенно от водорода, без очень сильного прогревания, т. е., не доводя металл до сильной рекристаллизации. Несомненно, что исходная платина в опытах авторов не была полностью освобождена от водорода. Поэтому к измеренной адсорбции нужно прибавить некоторую и притом неопределенную величину.

Таким образом, поверхность и дисперсность платины в работе Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова явно преуменьшены за счет указанных фактов — неполноты адсорбции и неполноты откачки.

Ясно, что адсорбционный метод в том виде, как он применен Г. К. Боресковым, не дает возможности судить о поверхности адсорбированных (нанесенных) катализаторов. Нет оснований считать его более правильным и для металлических (кристаллических) катализаторов.

Как авторы решились на основании подобных данных делать количественные выводы о большом числе кристаллов, об их размерах и о небольшом количестве аморфной (атомной) платины,— просто непонятно *.

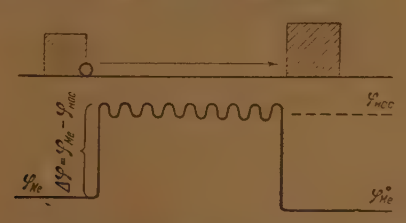


Рис. 1. Физически невозможная схема роста кристаллов на носителе: переход атомов от кристалла к кристаллу через носитель (предполагается в статье Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова [1]) φ_{Me} **и** φ°_{Me} **— уровни энергии атома металла в решетке кристалла меньшей и большей величины;** $\Delta\varphi$ **— энергетический подъем при переходе атома металла из кристаллической решетки на носитель;** $\varphi_{нос}$ **— уровень энергий атома металла на носителе**

Они не заметили также, что эти выводы никак не вяжутся с их собственными результатами о значительном росте «кристаллов» платины (в действительности некоторых атомных агрегатов) от 40 до 90 Å при повышении температуры до 600° С. Повидимому, авторы не задавались вопросом — за счет какой фазы вообще может происходить рост кристаллов на носителе в разведенном слое.

Ведь если (по Г. К. Борескову и А. П. Карнаухову) платина почти целиком (более чем на 80%) находится в виде кристаллов, разбросанных на поверхности носителя, то нужно допустить, что при рекристаллизации одни (меньшие) кристаллы платины разрушаются, их атомы разбегаются по носителю и присоединяются к большим кристаллам, которые и растут за их счет. Другого механизма при кристаллическом строении нанесенной платины быть не может. А он явно невозможен.

Действительно, теплота испарения платины (т. е. приближенная энергия связи Pt-атомов друг с другом в кристалле) равна 127 ккал на 1 г-атом. Обозначим энергию связи атома платины с поверхностью силикагеля через $\varphi_{нос}$. Тогда энергетическая вероятность перехода Pt-атома с кристалла на носитель будет

$$W = e^{-\frac{12700-\varphi_{нос}}{RT}}.$$

Величина $\Delta\varphi = 127\,000 - \varphi_{нос}$ выражает высоту энергетического подъема на пути перехода атома платины от одних кристаллов, разбросанных на носителе, к другим (без непосредственного контакта кристаллов). Нужно приписать $\varphi_{нос}$ огромное значение порядка 100 ккал, чтобы переход атомов платины с кристалла на носитель был возможен. Такое значение физически невероятно, да ничему и не может помочь, так как Pt-атомы, столь прочно связанные с носителем, все равно не могли бы по нему перемещаться. Подвижность атомов, на которую ссылаются авторы, является хорошо известным фактом, но она здесь не при чем, так как никакая подвижность не может уменьшить огромного термодинамического торможения при пе-

---

* Разбираемый метод не первый раз подвергается критике. Его основные недостатки уже указывались на защите диссертации А. П. Карнаухова в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова в 1951 г.

реходе Pt с кристалла на носитель. Потом, оторвавшись от кристалла, но только после этого, атом уже способен относительно легко перемещаться по поверхности. Кстати сказать, А. Б. Шехтер [6] (на которую ссылаются авторы), наблюдавшая рост кристаллов на носителе, также не задается вопросом о механизме такого роста *. Ясно, что на носителе кристаллы могут расти только за счет адсорбированной (аморфной) фазы, для атомов которой не существует энергетического подъема при отрыве от кристалла, и остается только значительно более низкий миграционный барьер (ср. рис. 1 и 2).

Значительное укрупнение агрегатов платины в опытах авторов при 600° С (абсолютные величины этих агрегатов, конечно, не верны, но тенденция остается) прямо говорит о большом количестве атомной фазы, оставшейся на поверхности силикагеля, несмотря на жесткие условия получения катализаторов.

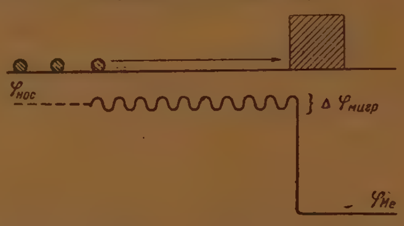


Рис. 2. Действительная схема роста кристаллов на носителе: переход атомов от аморфной (атомной) фазы к кристаллу через носитель; $\varphi_{нос}$ — уровень энергии атома металла на носителе; φ_{Me} — уровень энергии атома металла в решетке металла; $\varphi\Delta_{мигр}$ — миграционный барьер

Резюмируя, можно сказать, что методика Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова безусловно не пригодна для количественного определения поверхности нанесенного металла, и что опытный материал авторов стоит в противоречии с их выводами, свидетельствуя, наоборот, о значительной атомизации платины в разведенных слоях.

Этот результат вполне согласуется с широко подтвержденным (кривыми активности, рентгеновским и магнитным анализом) выводом теории активных ансамблей о докристаллическом, атомном состоянии разведенных каталитически-активных слоев металлов на носителях.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
2. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, ДАН, 65, 867, 1949.
3. В. И. Шехобалова, Диссертация, МГУ, Москва, 1951.
4. S. Howard, Trans. Farad. Soc., 30, 278, 1934; S. Brunner a. D. Emmett, Journ. Chem. Soc., 59, 2682, 1937.
5. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 261, 1937; 15, 257, 276, 1941.
6. А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова и И. И. Третьяков, Журн. физ. химии, 24, 202, 1950.
7. E. Maxted, J. Chem Soc., 2093, 1930.
8. A. Benton, J. Amer Chem. Soc., 1850, 48, 1926.

* Рост кристаллов в изученных ею случаях (несколько атомных слоев металла на носителе) мог происходить только за счет наличия мелких кристаллов (невидимых в электронный микроскоп), образующих на поверхности носителя «мостики», соединяющие между собой более крупные кристаллы. Фактически А. Б. Шехтер наблюдала перемещение атомов не по носителю, а по этим невидимым «мостикам». При движении по ним атомы металла минуют носитель и не встречаются с описанным энергетическим подъемом. Таким образом здесь нет сравнимости с опытами Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова.

1953 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXVII, вып. 5

К ВОПРОСУ ПОВЕРХНОСТИ ПРОМОТОРА НА НОСИТЕЛЕ

Р. Х. Бурштейн

В работе Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова [1] был подвергнут критике метод определения поверхности платины, нанесенной на уголь, разработанный Р. Х. Бурштейн, П. И. Левиным и С. М. Петровым [2].

Этот метод заключается в том, что измеряется адсорбция водорода на чистом угле и на платинированном угле при комнатной температуре, соответствующей минимуму на изобаре адсорбции водорода на угле. Из разницы между количеством водорода, адсорбированного на чистом и активированном угле, определялись размеры кристаллов платины, причем предполагалось, что один атом платины, находящийся на поверхности, адсорбирует один атом водорода.

Исходя из данных, полученных при определении совершенно аналогичным методом, при несколько других условиях, величины поверхности платины на силикагеле, Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов пришли к выводу, что в нашей работе была допущена ошибка в определении поверхности платины в 15%. Этот вывод основан на том, что, по мнению указанных авторов, мы не учитывали уменьшения пористости платинированного угля по сравнению с неплатинированным углем, в то время как на силикагеле ими было найдено уменьшение поверхности после платинировки соответствующей 0,2% Pt на 15%.

На основании данных, приведенных в нашей работе, цитированной выше, я считаю, что вывод Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова, возможно, правильный для силикагеля, не находится в согласии с экспериментальными данными, полученными на угле. Это видно из следующих фактов: на угле при комнатной температуре наблюдается только обратимая адсорбция водорода, на платине же в этих условиях адсорбция водорода необратима. По нашим данным, десорбция с чистого угля равна десорбции с платинированного угля. В случае уменьшения поверхности носителя (угля) при платинировании, десорбция водорода с платинированного угля должна быть меньше, чем десорбция с неплатинированного. В действительности этого не наблюдается. Далее, изменение давления от 0,2 до 2 мм не изменило адсорбции водорода на платине, что свидетельствует о полном покрытии поверхности. Адсорбция же водорода на угле при 0,2 мм уменьшилась примерно в 10 раз по сравнению с адсорбцией при 2 мм. При давлении 0,2 мм адсорбция водорода на угле составляла лишь 10% от адсорбции на платине. Таким образом, изменение поверхности угля на 15% при платинировании, предполагаемое указанными выше авторами, могло бы привести к изменению вычисленной поверхности платины лишь на 1,5%. Следующим убедительным доводом в правильности наших выводов являются результаты, полученные с углями, содержащими различные количества платины. Эти опыты показали, что при изменении содержания платины на угле от 0,02 до 1% пропорционально увеличивается количество водорода, адсорбированного на платине. Рентгеновские исследования наших углей показали, что размер кристаллов платины не меняется с увеличением содержания платины в угле, что также было подтверждено результатами Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова в случае платинированного силикагеля.

Наблюдаемое различие полученных нами данных для величины поверхности платины на угле и данных указанных авторов для поверхности платины на силикагеле (в 2 раза), с одной стороны, связано с тем, что в наших опытах платинированный уголь прокаливался при 900°, а платинированный силикагель в опытах Г. К. Борескова и А. П. Карнаухова прокаливался при 600°. Изменение температуры прокаливания силикагеля от 550 до 600° приводило к изменению поверхности платины примерно в 2 раза. Таким образом, имеется основание предполагать, что повышение температуры до 900° может привести к образованию на поверхности силикагеля кристаллов платины такого же размера, как на угле. С другой стороны, на величину поверхности платины может иметь влияние также природа носителя. Наконец, следует указать, что уменьшение величины поверхности носителя при платинировании может иметь место, если поры закрыты с обеих сторон. Образование кристалла платины с одной стороны поры не должно приводить к изменению поверхности.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
2. Р. Х. Бурштейн, П. И. Левин и С. М. Петров, Журн. физ. химии, 5, 209, 1934.
3. Р. Х. Бурштейн, Диссертация. Физико-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1941.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Е. И. МАРТИНСОНА И Н. И. КОБОЗЕВА «ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В ВИНИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ»

А. Е. Акопян

В статье Е. И. Мартинсона и Н. И. Кобозева [1] приведены результаты измерений скоростей поглощения ацетилена слабо подкисленными растворами полухлористой меди и хлористого аммония в «гомогенной» среде и на носителях. Содержание полухлористой меди в этих растворах варьируется от 64 до 384 мг в 15 мл раствора и от 2 до 20 мг в 30 мл раствора на носителях. Соотношение между CuCl и NH_4Cl в обоих случаях составляет 2 : 1 (по весу).

При соприкосновении ацетилена с раствором быстро образуется золотисто-фиолетовый осадок, на котором, по мнению авторов, и идет катализ, а в избытке соляной кислоты осадок растворяется, и катализ прекращается. По количеству ацетилена, израсходованного на комплексообразование, что определяется при помощи кинетических кривых поглощения ацетилена, выводится аналитический состав твердого, медно-ацетиленового комплекса, в котором на каждый моль ацетилена приходится примерно 4 атома меди.

На этом основании авторы статьи приходят к выводу, что полимеризацию ацетилена необходимо отнести к области гетерогенного катализа, идущего на поверхности металлоорганического соединения, а механизм полимеризации ацетилена объясняется с точки зрения теории активных ансамблей.

Указанный авторами фиолетовый комплекс полухлористой меди с ацетиленом был выделен и изучен уже давно, однако мысль о каталитическом действии фиолетового осадка высказывается впервые.

Бертло [2] наблюдал появление фиолетового или пурпурового осадка при действии ацетилена на разбавленный, нейтральный раствор полухлористой меди. Шевастелон [3] получил аналогичный осадок при обработке $Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2$ водой и установил следующий механизм реакции:

$$2Cu_2Cl_2C_2H_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2Cu_2Cl_2Cu_2O + C_2H_2 + 2HCl.$$

Машно [4] получил фиолетовый осадок при поглощении ацетилена раствором 1 г CuCl в 100 мл 0,2 *N* соляной кислоты. Анализ показал состав $C_2Cu_2CuCl \cdot H_2O$.

Как видно, данные авторов о соотношении CuCl и C_2H_2 в фиолетовом осадке примерно совпадают с данными, имеющимися в литературе. Но это, однако, не может служить достаточным основанием для утверждения, что фиолетовый осадок является катализатором процесса димеризации ацетилена. Последний вывод сделан авторами на основании рассмотрения кинетических кривых поглощения ацетилена. Вместе с тем совершенно не доказано наличие винилацетилена в газовой фазе после процесса поглощения ацетилена. В работе не приведены аналитические данные, а потому выводы о протекании реакции димеризации ацетилена неубедительны.

Полученным авторами кинетическим кривым можно дать и другое истолкование. Не исключено, что характер кинетических кривых отвечает процессу комплексообразования ацетилена с полухлористой медью с одновременным физическим растворением ацетилена, или другим реакциям, вовсе не приводящим к димеризации ацетилена.

При концентрациях растворов, испытанных авторами статьи, полимеризация ацетилена не идет. Процесс полимеризации начинает протекать в растворах со значительно более высокой концентрацией CuCl и NH_4Cl, что установлено работами Н. Д. Зелинского [5], А. Д. Клебанского [6], О. А. Чалтыкяна [7] и Ньюлэнда [8]. Причем при тех концентрациях, при которых происходит полимеризация ацетилена, образование фиолетового осадка в каталитической жидкости не наблюдается.

Очевидно, катализатором является не твердая фаза (фиолетовый осадок), а другое комплексное соединение, находящееся в растворенном состоянии. В самом деле: исследованиями Н. Д. Зелинского [5], А. Д. Клебанского [6], О. А. Чалтыкяна [7], Ньюлэнда [8] и др. установлено, что каталитическое действие на процесс полимеризации ацетилена оказывает хорошо растворимый в жидкой фазе активный комплекс.

При этом процессу полимеризации ацетилена предшествует растворение ацетилена в каталитической жидкости.

Ввиду этого ошибочными следует считать выводы Е. И. Мартинсона и Н. И. Кобозева о гетерогенном характере каталитической полимеризации ацетилена и объяснение механизма процесса, не идущего в условиях их опыта.

В статье имеется также и ряд второстепенных недостатков: точки на графике критических кривых (рис. 1, стр. 87) совершенно не соответствуют данным, приведенным в табл. 1 (стр. 86); на этом же графике время выражено в секундах, а в тексте — в минутах; восстановление двухвалентной меди в одновалентную относится к действию только активированного угля (стр. 93), а не ацетилена и т. д.

Политехнический
институт им. К. Маркса
Ереван

Поступила
9. X. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Мартинсон, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 21, 83, 1947.
2. Berthelot, Ann. chim. phys. (4), 9, 385, 1866.
3. Chevastelon, Compt. rend., 127, 68, 1869.
4. Manchot, Ann., 387, 257, 1912.
5. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов и Р. С. Штерн, Изв. АН СССР, 7, 141, 1934.
6. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих и Н. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, 2, 189, 1935.
7. О. А. Чалтыкян, Журн. общ. химии, 18, 1626, 1948.
8. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 4197, 1931.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Б. Фальковский

Наиболее хорошо изучена вязкость простейших газов и паров углеводородов [1, 2], тогда как вязкость паров органических кислород-, азот- и галоидсодержащих соединений мало исследована, хотя для них и предложены некоторые эмпирические зависимости [3].

Согласно Чепмену и Энскому [4], если считать молекулы жесткими шарами, вязкость газа выражается уравнением:

$$\mu = 0{,}499\,\rho v L, \tag{1}$$

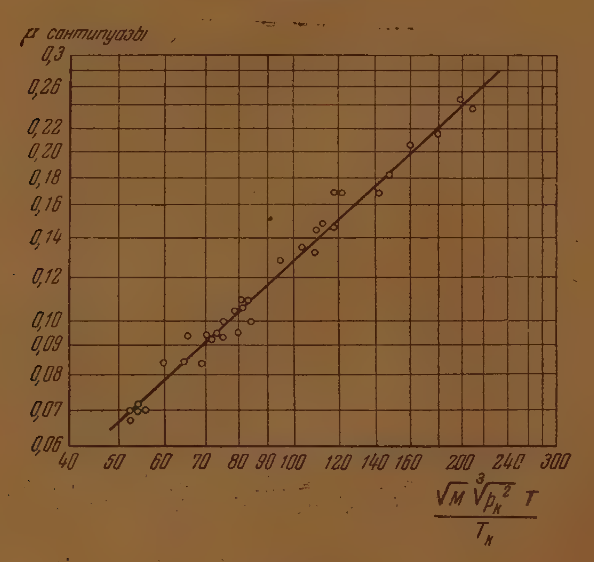


Рис. 1

где ρ — плотность, v — среднее абсолютное значение скорости движения молекул, L — длина свободного пробега. При нормальных условиях плотность газа ρ пропорциональна его молекулярному весу, а скорость движения молекул v — обратно пропорциональна $\sqrt{M}$, где M — молекулярный вес, а длина свободного пробега

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2} = k_1 \frac{p_к^{2/3}}{T_к^{2/3}}, \tag{2}$$

где n — число молекул в единице объема, σ — эффективный диаметр молекулы; замена последнего через критические константы здесь произведена нами благодаря существованию приближенного равенства:

$$b = \frac{R\cdot T_к}{8p_к} = k_2\sigma^3, \tag{3}$$

Таблица 1

Вязкость газов при атмосферном давлении

Вещество	Молек. вес M	Критич. давление, ата	Критич. температура, °К	Температура, °К	Вязкость сантипуазы	$\frac{\sqrt{M} p_к^{2/3} T}{T_к}$
Азот	28,02	33,5	126	273	0,0170	119
Ацетон	58,08	47	508	273	0,00699	53,3
»	58,08	47	508	423	0,0108	82,6
»	58,08	47	508	579	0,0150	113,0
Ацетилен	26,02	62	309	273	0,00935	70,5
Бензол	78,11	47,7	562	273	0,00693	56,4
»	78,11	47,7	562	573	0,0145	118,5
»	78,11	47,7	562	873	0,0214	180,5
Бромметил	94,95	51,6	467	273	0,0103	79
н. Бутиламин	73,14	38,1	519,5	373	0,0082	69,5
Водород	2,02	12,8	33	273	0,00842	64,3
Диэтиламин	73,14	36,4	496,6	373	0,0092	70,6
Диэтиловый эфир	74,12	35,5	467	273	0,00694	54,4
» »	74,12	35,5	467	582	0,0142	116
Изопропанол	60,09	53	508	373	0,0109	80,3
Метан	16,04	45,8	190	723	0,025	195,6
Метилацетат	74,08	46,3	506,7	373	0,0098	81,8
»	74,08	46,3	506,7	485,6	0,0134	106,5
н. Пропанол	60,09	49,9	536,7	373	0,0093	73
Пропилформиат	88,10	39,5	537,8	373	0,0092	75,5
Хлорметил	50,49	65,8	416	273	0,00989	76
»	50,49	65,8	416	573	0,0207	159,6
Хлороформ	119,4	54,9	533	273	0,00936	80,8
»	119,4	54,9	533	485,6	0,0164	143,6
Хлорэтил	64,52	52	460,2	273	0,00937	66,4
Циклогексан	84,16	40,4	554	273	0,00653	53,1
»	84,16	40,4	554	573	0,0129	111,5
Четыреххлор. углерод	153,84	45	556	296	0,00978	83,5
» »	153,84	45	556	760	0,0235	214,5
Этанол	46,00	63,1	516	273	0,00836	56,9
»	46,00	63,1	516	582	0,0167	121
Этилацетат	88,10	37,8	523	273	0,00698	55,1
»	88,10	37,8	523	473	0,0127	95,5
Этилен	28,05	50,9	283	575	0,018	147,7

так как константа b уравнения Ван-дер-Ваальса пропорциональна собственному объему молекул; k_1 и k_2— постоянные коэффициенты. Учет этих уравнений позволяет привести (1) к виду:

$$\mu_0 = k_3 \frac{\sqrt{M} p_к^{2/3}}{T_к^{1/6}}, \qquad (4)$$

где μ_0 — вязкость пара при 273° К. Комбинирование этого уравнения с уравнением Фроста $\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{273}\right)$ дает

$$\mu = k_4 \frac{\sqrt{M}\, p_к^{2/3} T}{T_к^{7/6}}, \qquad (5)$$

где k_3, k_4 — постоянные коэффициенты.

Проведенный анализ экспериментальных данных в интервале от 0 до 600° (рис. 1) показал, однако, что эта приближенная зависимость лучше соблюдается, если положить показатель степени при критической температуре равным единице.

Исходные экспериментальные данные [4] приведены в табл. 1. Неизвестные критические константы для н-бутиламина и диэтиламина вычислены по приближенным уравнениям [5].

Как показывает график, экспериментальные данные в интервале 0—600° С удовлетворительно, со средним отклонением $\pm 5\%$, укладываются на одну прямую, которая аналитически выражается уравнением:

$$\mu = 1{,}286 \cdot 10^{-4} \sqrt{M}\, p_к^{2/3} \left(\frac{T}{T_к}\right), \qquad (6)$$

где μ — коэффициент вязкости пара в сантипуазах, M — молекулярный вес, p_k — критическое давление в атмосферах, — $T_к$, T — критическая температура и температура газа в °К.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
18. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Столяров, Журн. физ. химии, 24, 761, 1950.
2. А. В. Фрост, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов вып. 2, Гостоптехиздат, 1947.
3. W. Licht, D. Stechert, J. Phys. Chem., 48, 23, 1944.
4. Техн. энциклопедия, Справочник физич., химич. и техн. величин, 10, 66, 1933; 5, 404, 1930.
Д. Кэй, Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ГИИЛ, 1949, стр. 77.
5. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949, стр. 192.

О РОЛИ ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ОТРИЦАТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА В ЯВЛЕНИЯХ САМОВОЗГОРАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Н. С. Акулов

В предыдущих исследованиях нами было показано, что твердый катализатор может увеличивать скорость реакции в газовой среде при одних ее давлениях, но и уменьшать ее — при других (эффект положительно-отрицательного катализа). В качестве примера можно указать цепной процесс:

$$\rightarrow [A' \rightarrow A'' \rightarrow A''' \rightarrow \cdots A'] \rightarrow$$

где активные центры A' появляются при двойных соударениях и гибнут на стенках, а A'' появляются при тройных соударениях и, реагируя с молекулами, адсорбированными на стенках, ведут к разветвлениям. Тогда катализ будет отрицательным при низких давлениях, но положительным при высоких.

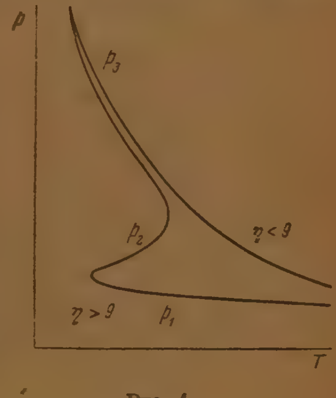


Рис. 1

Как мы показали ранее, эффект положительно-отрицательного катализа может приводить к появлению трех пределов самовозгорания. Чтобы вскрыть роль этого эффекта, рассмотрим сперва случай отрицательного катализа, когда на стенках сосуда гибнут и A' и A''. Поэтому при малых давлениях газа, т. е. при больших длинах свободного пробега λ, гибель A' и A'' будет преобладать над разветвлениями, вызванными двойными и тройными соударениями. Следовательно, концентрации A' и A'' будут падать со временем ($A' = A'_0 e^{-kt}$). Наоборот, при больших давлениях газа, концентрация A' будет нарастать со временем вследствие слабой гибели A' ($A' = A'_0 e^{kt}$). При некотором критическом давлении p (предел самовозгорания) реакция будет стационарной ($k = 0$).

Так как числа эффективных двойных и тройных соударений A' с молекулами исходных продуктов пропорциональны $e^{-E/RT}$, их число растет с температурой; следовательно, относительная интенсивность гибели A', A'', а потому и критическое давление p будут уменьшаться с температурой (рис. 1).

Мы получаем, таким образом, лишь один предел. Однако, если A' попрежнему гибнут на стенках, обрывая цепи, но A'', реагируя с молекулами, адсорбированными на стенках, дают разветвления, тогда характер явления становится более сложным. Именно сперва при понижении давления может возрасти поджигающая роль стенок (за счет реакций A'' на стенках). В результате она будет преобладать здесь над их «гасящей» ролью за счет гибели A'. И лишь при дальнейшем уменьшении давления A' начнут гибнуть относительно столь интенсивно, что «гасящая» роль стенок сделается доминирующей. Таким образом, на диаграмме p, T получается своеобразная S-образная кривая. По левую сторону от нее лежат точки, соответствующие состояниям, где самовозгорание невозможно. Скорость реакции здесь падает по закону $w = w_0 e^{-kt}$. По правую сторону имеет место самовозгорание. Скорость растет здесь со временем $w = w_0 e^{kt}$. Здесь w_0 весьма мало. Поэтому роль тепловыделения на пределе ($k = 0$) и вблизи него не может быть значительной. Однако вдали от цепного предела при больших k и t скорость становится столь большой, что наступает цепно-тепловой взрыв. Тепло не успевает отводиться здесь за время взрыва, и процесс становится квази-адиабатическим. Таким образом, линия тепловых пределов, не пересекаясь с линией цепных пределов, должна идти на некотором расстоянии от них. Из материалов, данных в [1], (§ 24 и 48), следует, что если имеет место только отрицательный катализ (гибель радикалов за счет дезактивации и адсорбции), то трех цепных пределов не образуется. Если учитывать, что атомы кислорода, реагируя с молекулами горючего, адсорбированными на стенках, дают новые активные центры, уходящие в объем, то получается уравнение трех пределов. При этом длина второго предела,

естественно, резко зависит от коэффициента разветвлений $\varkappa$ при двойных соударениях и от величин α и β, дающих интенсивность разветвлений при тройных соударениях и при соударениях со стенкой.

В книге [1] в качестве примера положительно-отрицательного катализа мы привели схему цепных процессов, содержащих энергетические звенья (§ 48). Однако это не является условием, необходимым для возникновения положительно-отрицательного катализа. Можно привести большое число примеров такого катализа для цепных

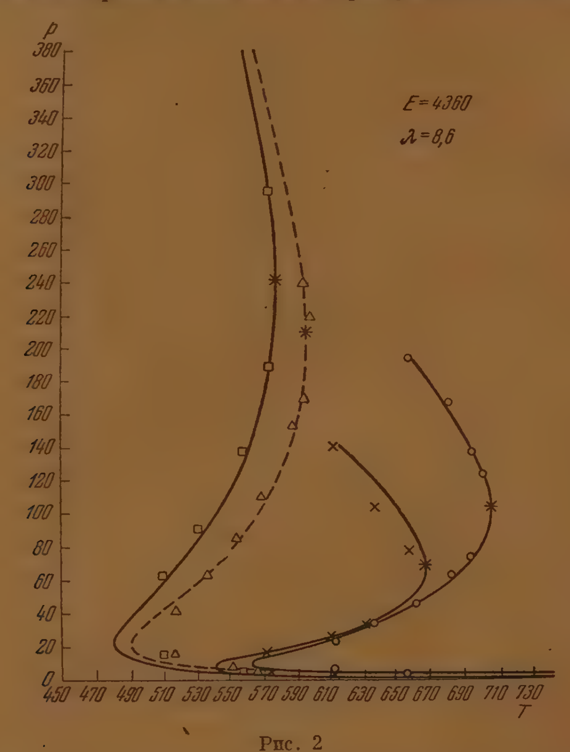


Рис. 2

процессов, идущих через радикалы. Здесь также могут иметь место условия для возникновения трех пределов самовозгорания ($\eta > 9$). Рассмотрим, например, реакцию

$$H_2S + O_2.$$

За счет соударений молекул, относящихся к «хвосту» максвелловского распределения, здесь могут образоваться радикалы и атомы HS, O, H и др. Вступая в реакции с O_2 и H_2S, они дадут регенерацию тех же радикалов, например:

1) $HS + O_2 \xrightarrow{b_2} OS + OH;$
2) $OH + H_2S \xrightarrow{b_1} H_2O + HS;$
3) $OS + O_2 \xrightarrow{b_4} SO_2 + O;$
4) $O + H_2S + M \xrightarrow{\alpha b_5} OH + HS + M;$
5) $O + H_2S \rightarrow H_2O + S;\ S + S \rightarrow S_2;$

} в объеме;

6) $O + H_2S \xrightarrow{\frac{\sigma_2}{R_0}} OH + HS;$
7) $HS + HS \xrightarrow{\frac{\sigma_3}{R_0}} H_2S + S;$
8) $S + S \rightarrow S_2;\ S_2 + S_3 \rightarrow S.$

} на стенках.

На стенках интенсивно адсорбируются HS и S. Кроме того, идет полимеризация серы в объеме. Атомы кислорода вследствие гибели серы дают, таким образом, разветвления не при каждом тройном соударении, но с вероятностью α. Учет этого обстоятельства имеет важное значение для понимания роли тройных соударений в общем случае.

Точно так же при соударении O и H_2S, адсорбированной на стенке, образуются OH и HS; с вероятностью β они могут уходить в объем (положительный катализ за счет кислорода). Мы имеем, таким образом, следующую схему цикла

$$\mathrm{HS} - \begin{cases} \nearrow \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{HS} \\ \searrow \mathrm{OS} \rightarrow \mathrm{O} \end{cases} \nearrow - \begin{cases} \nearrow \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{HS} \\ \searrow \mathrm{HS} \end{cases}$$

Для кинетической области наша теория приводит к выводу, что роль стенок, как отрицательного катализатора, может быть учтена путем добавления к скоростям гибели в объеме членов $\sigma_i = -\dfrac{\sigma_{0i}}{R_0}$, характеризующих гибель на стенках. Положительный катализ стенками учитывается добавлением положительного члена, $\beta\sigma_3 = \beta\dfrac{\sigma_{03}}{R_0}$ к скоростям возникновения OH и HS радикалов в объеме. Таким образом, мы получаем следующую матрицу взаимных преобразований (в которой проведены сокращения на b_i)

	HS	OH	OS	O
HS	$-1-\dfrac{\sigma_2}{bR_0}$	1	0	$\alpha+\beta\dfrac{\sigma_2}{bR_0}$
OH	1	-1	0	$\alpha+\beta\dfrac{\sigma_3}{bR_0}$
OS	1	0	-1	0
O	0	0	1	$-1-\dfrac{\sigma_3}{bR_0}$

Члены на пересечении строк и столбцов дают числа новых радикалов, отмеченных слева, за счет вступления в реакцию радикалов, отмеченных вверху. Так, например, за счет вступления в реакцию одного OH появляется один радикал HS. Однако для возникновения одного OH и одного OS необходимо вступление в реакцию $1+\dfrac{\sigma_2}{b_2R_0}$ радикалов HS. При этом, в относительном количестве $\dfrac{\sigma_2}{b_2R_0}$, радикалы HS гибнут на стенках, не давая новых радикалов. Рассчитывая обычным способом детерминант, найдем уравнение тех состояний, при которых реакция положительно-отрицательного катализа является стационарной. При более высоких температурах реакция идет с нарастающей скоростью (самовозгорание или в общем случае самоиндукция). При более низких температурах реакция идет с убывающей скоростью вследствие преобладания расходования радикалов и атомов по сравнению с их возникновением. Прикладывая вторую строчку к первой и разлагая по элементам первой строки, имеем:

$$A = \frac{\sigma_2}{b_2}\left(1+\frac{\sigma_3}{b_3}\right) - 2\left(\alpha+\beta\frac{\sigma_3}{b_3}\right) = 0 \tag{1}$$

Учитывая, что

$$b_2 = k_{02}\gamma c e^{-E/RT},$$

и

$$b_3 = k_{03}(1-\gamma)c^2 e^{-E'/RT}, \tag{2}$$

находим

$$a_0 - a_1 c + a_2 c^2 - a_3 c^3 = 0, \tag{3}$$

где

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= \frac{\sigma_2\sigma_3}{R_0^2}, \\ a_1 &= 2\beta\frac{\sigma_3 k_{02}}{R_0}\gamma e^{-E/RT}, \\ a_2 &= \frac{\sigma_2 k_{03}}{R_0}(1-\gamma)e^{-E'/RT} \\ a_3 &= 2\alpha\frac{k_{02}k_{03}}{R_0^2}\gamma(1-\gamma)e^{-(E+E')/RT} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Таким образом, мы находим именно то уравнение, которое было получено нами ранее на основе цепных схем, которые содержали энергетические звенья. Легко видеть, что $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{\beta}{\alpha}$ при малых α эта величина становится больше 9. Таким образом, для явления трех пределов существенное значение имеет именно учет положительно-отрицательного катализа стенками и наличие достаточно малых, но не равных нулю α. Полученное уравнение трех пределов содержит четыре эмпирических постоянных. Для их определения достаточно знать две точки стыка: 1) первого предела со вторым (M) и 2) второго с первым (S). Иными словами ход всех трехпределов определяется по крайним точкам второго предела.

Изменяя обозначения для коэффициентов и решая уравнение (3) относительно T, найдем:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_m} - \frac{R}{E} \ln {}^1/_2 \left(\lambda x + \frac{1}{\lambda x}\right) \frac{1+\lambda^2}{\lambda^2 (1+x)}. \tag{5}$$

Здесь

$$x = \frac{c}{c_s} = \frac{pT_s}{p_s T},$$

$$\lambda = \frac{c_s}{c_m} = \frac{p_s T_м}{p_m T_s}. \tag{6}$$

Легко видеть, что, после того как четыре параметра T_s, T_m, p_s, p_m определены по одной какой-нибудь кривой, все остальные кривые семейства принципиально можно рассчитать, не прибегая к определению новых эмпирических параметров. Но найти точное значение всех четырех параметров по одной кривой трудно, а потому практически наиболее удобно проводить сравнение теории с опытом, определяя первую кривую по крайним точкам второго предела, а остальные кривые семейства только по одной крайней точке второго предела (S). При расчете этих кривых используется универсальность параметров E и λ для данной реакции.

Расчет ведется следующим образом: находят координаты точек $M(p_m, T_m)$ и $S(p_s, T_s)$ на какой-нибудь из кривых пределов и определяют универсальные постоянные данной реакции: энергию активации E и фактор расщепления λ. Тогда любая другая кривая, т. е. для других значений R_0 и γ, на всем ее протяжении может быть определена по одной только точке, определяющей переход второго в третий предел (S). Действительно, если известно E, λ, из (5) находим T_s, (при $x = 1$). Давая затем какие-либо значения вспомогательного параметра x, например 0,4; 0,6; 0,8 и т. д., при помощи (5) находим соответствующие значения T. Так как (6) дает p, по заданным T_s, p_s и найденным T получаем p.

На рис. 2 даны теоретические кривые и экспериментальные данные Яковлева и П. С. Шанторовича [2] для различных диаметров и составов газовой смеси. Лучшего согласия теории с опытом для семейства кривых едва ли можно требовать. Мы видим, таким образом, что теория положительно-отрицательного катализа для наиболее изученной реакции окисления дает прекрасное согласие с обширным опытным материалом.

В заключение заметим, что детерминанты в работах Н. Н. Семенова [3]

$$\Delta = \begin{vmatrix} -A_1 & L_{21} & L_{31} \\ L_{12} & -A_2 & L_{32} \\ L_{13} & L_{23} & -A_3 \end{vmatrix}$$

или вообще не содержат членов, зависящих от R_0, как, например, в работе [3], или записываются ошибочно (для нелинейной задачи (см. [4]). В последнее время Н. Н. Семенов стал вводить, в соответствии с нашей теорией, весьма важные дополнения и исправления в свои уравнения (см. [15]). Впервые детерминанты для учета положительного и отрицательного катализа получены в наших работах [1].

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 22. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, ГТТИ, 1951, стр. 336.
2. Яковлев и П. С. Шанторович, Acta phys. chem., 71, 1937.
3. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
4. В. Г. Воронков и Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 13, 16, 95, 1939; N. Semenoff, Journ. of Chem. Phys., 683, 1939.
5. Н. Н. Семенов, ДАН, 81, 645, 1951; Н. С. Акулов, ДАН 83, 427, 1952; Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.

О РАСЧЕТЕ ЭНТРОПИЙ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Х. Карапетьянц

Как известно, энтропия является очень важной функцией, в особенности для расчетов химических равновесий. Однако запас накопленных данных по энтропиям чрезвычайно скуден. В то же время определение энтропии посредством низкотемпературной калориметрии является задачей очень сложной, трудоемкой и дорогой по выполнению, а применение громоздкого статистического метода не всегда возможно.

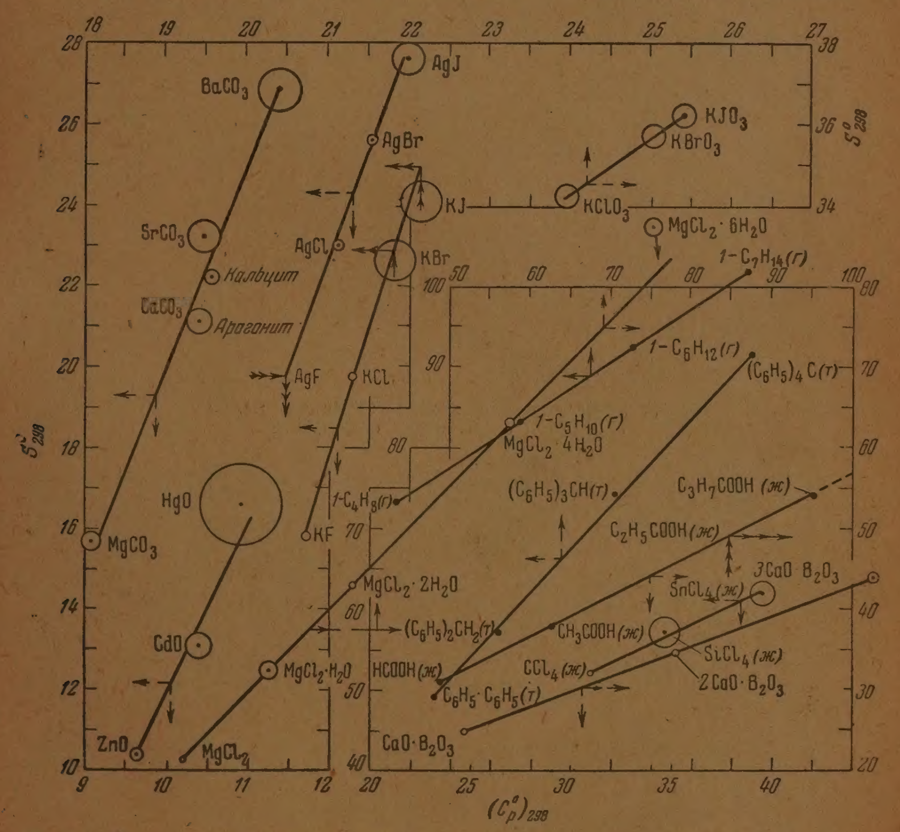


Рис. 1. Взаимосвязь между энтропией и теплоемкостью для некоторых групп однотипных соединений (стрелки направлены в стороны тех осей, на которых нанесены данные, отвечающие соответствующим прямым)

Поэтому имеют большое практическое значение способы определения энтропии расчетным путем. Многие из предложенных методов вычисления представляют частные закономерности, некоторые же являются достаточно общими.

В настоящей заметке предлагается приближенный метод расчета энтропии, основанный на предположении, что для однотипных соединений одной и той же подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева стандартная энтропия является линейной функцией теплоемкости, т. е.

$$S^0_{298} = a + b\,(C^0_P)_{298}.$$

Как видно из рис. 1, на котором эта закономерность представлена для некоторых групп веществ (радиус точки отвечает погрешности в величине энтропии), линейная зависимость между S°_{298} и $(C^{\circ}_{P})_{298}$ является достаточно удовлетворительной (следует принять во внимание возможную погрешность в теплоемкости и не всегда бесспорные значения энтропии). Она соблюдается и для других рядов неорганических соединений (кристаллогидраты, смешанные соединения), а также распространяется на органические вещества.

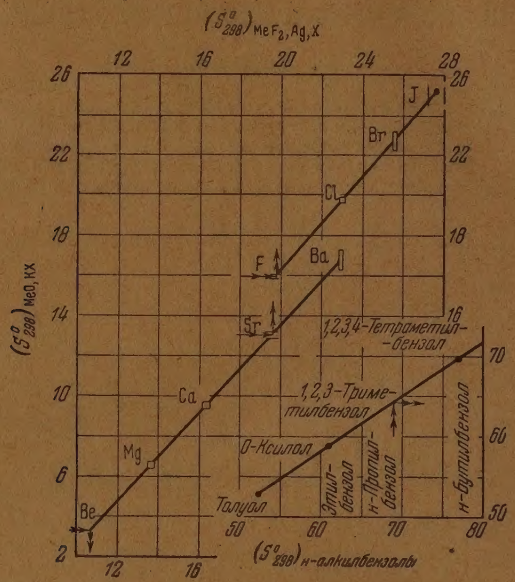


Рис. 2. Взаимосвязь между энтропиями для некоторых однотипных соединений

Наряду с этой закономерностью следует указать на другую: стандартные энтропии однотипных соединений пропорциональны друг другу. Эта закономерность иллюстрируется рис. 2, на котором основание и высота каждого прямоугольника отвечают погрешности в значениях S°_{298} соответствующих веществ; она также соблюдается как для неорганических, так и для органических соединений.

Как первая, так и вторая закономерности, а также и их сочетание позволяют найти отсутствующие и уточнить имеющиеся значения энтропии и теплоемкости. Так, например, из рис. 1 следует, что вероятное значение энтропии пропионовой кислоты равно 49 э. е., что энтропия $MgCl_2 . 6H_2O$ преувеличена, а энтропия KJ и теплоемкость $SrCO_3$ несколько преуменьшены. При помощи рис. 2 можно оценить энтропии: SrF_2 (~19,5), BeF_2 (~10,7), AgF (~19,8) и 1,2,3-триметилбензола (~64,0). Определив по рис. 2 энтропию фтористого серебра, на рис. 1 находим $(C_P)_{AgF} \approx 11,5$ кал/моль·град.

Среднее расхождение между рекомендуемыми значениями энтропий и значениями, вычисленными обоими методами, примерно одинаково и составило для 50 различных соединений 0,4 э. е.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
5. II. 1953

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-04241. Подписано к печати 11/VI 1953 г. Печ. л. 13,7
Уч.-изд. л. 16,4. Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 5. Зак. 1226. Тираж 3950 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.

ОБЪЯВЛЕНИЕ

Отделение химических наук Академии наук СССР извещает всех химиков и научных и инженерно-технических работников других специальностей, работающих над химическими проблемами в научно-исследовательских учреждениях, высших учебных заведениях, заводских лабораториях, что в 1953 году в Москве состоится Совещание по химической кинетике и реакционной способности.

На Совещании предполагается обсудить такие важные теоретические вопросы, как связь между качественным понятием реакционноспособности с количественными кинетическими величинами — константой скорости, энергией активации, стерическим фактором; роль свободных радикалов и ионов в химических превращениях; природа влияния среды на течение химических реакций; природа активации молекул в гомогенной и гетерогенной реакциях; основные типы химических превращений (радикально-цепные, ионные, простые молекулярные) и степень их распространенности; пути построения теории химических процессов на основе теории строения молекул и т. п.

Отделение химических наук АН СССР считает также необходимым уделить значительное внимание роли и значению химической кинетики в химической технологии.

В результате совещания должны быть выработаны конкретные программные предложения по координации работ физико-химиков и химиков-органиков по вопросам теории химического процесса, по направлениям исследовательской деятельности в области химической кинетики, которые могли бы лечь в основу дальнейшей планомерной разработки этой области химии.

На совещании предполагается заслушать доклады, охватывающие теоретические проблемы химической кинетики, проблемы химической кинетики в области реакций органической химии и вопросы химизма и химической кинетики каталитических процессов. Наряду с обсуждением докладов предполагаются также выступления, содержащие оригинальный экспериментальный или теоретический материал, имеющий прямое отношение к тематике совещания. Тезисы, а если возможно и сами тексты выступлений, должны быть присланы в Оргкомиссию совещания до 1 июля с. г.

Адрес Организационной комиссии: Москва, Б. Калужская, 31.

Отделение химических наук АН СССР. Тел. В 2-37-99.